Diss. Caen. 1961

Michel Christen

UNIVERSITE DE CAEN — FACULTE DES SCIENCES

N° d'ordre 52

T H E S E S

présentées

à la Faculté des SCIENCES de L'UNIVERSITE De CAEN

pour obtenir

le titre d'Ingénieur Docteur

par

Michel CHRISTEN

Ingénieur Chimiste I.N.S.C.I.R
licencié es Sciences

1ere THESE : Etude Thermogravimétrique de la décomposition du carbonate de calcium

2ème THESE : Propositions données par la Faculté : Cinétique de l'hydrolyse des amides

---

Présentées et soutenues le : 29 Juin 1961

JURY

M. BACHELET	Président
M. CABANNES	Suffragant
M. MOLLIER	Suffragant
M. SCHAAL	Suffragant

K. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

UNIVERSITE DE CAEN
FACULTE DES SCIENCES

ANNEE SCOLAIRE 1960-1961

PERSONNEL ENSEIGNANT DE LA FACULTE DES SCIENCES

MM.	LOZAC'H	Doyen, Professeur (Chimie)
	DANGEARD	Professeur (Géologie)
	SCHERER	Professeur (Physique Générale)
	APERY	Professeur (Calcul Différentiel et Intégral)
	JACQUET	Professeur (Microbiologie)
	BOCQUET	Assesseur, Professeur (Zoologie)
	COLOMBANI	Professeur (Physique)
Mme	WALTER-LEVY	Professeur (Chimie)
MM.	PITOT	Professeur (Botanique)
	CAMPBELL	Professeur (Mécanique rationnelle)
	BACHELET	Professeur (Chimie)
	MALLIAVIN	Professeur (Mathématiques)
	VIALLE	Professeur (Chimie)
	COJAN	Professeur (Physique)
	PALLU de la BARRIERE	Professeur (Mathématiques)
	PHAM	Professeur (Mathématiques)
	GIACOMO	Professeur (Physique)
	REY	Professeur (Zoologie)
	MONIER	Professeur (Minéralogie)
	CONIA	Professeur (Chimie)
	PAREYN	Professeur (Géologie)
	BINET	Professeur sans chaire (Botanique)
	ROMANET	Maître de conférences (Chimie)
	DOGUET	Maître de conférences (Biologie Végétale)
	CABANNES	Maître de conférences (Physique)
	RYBAK	Maître de conférences (Physiologie Animale)
	MABBOUX-STROMBERG	Maître de conférences (Physique)
	GIRAULT	Maître de conférences (Mathématiques)
	SCHAAL	Maître de conférences (Chimie)
	NATAF	Maître de conférences (Mathématiques)
	THUREAU	Maître de conférences (Electronique)
	GEFFROY	Maître de conférences (Mathématiques)
	BARRAT	Maître de conférences (Physique)
	BERNARD	Maître de conférences (Chimie)
	LEGROS	Maître de conférences (Physique)
	GAULT	Maître de conférences (Chimie)
	SALMON	Maître de conférences (Physique)
Mle	DEMEUSY	Maître de conférences (Biologie)
MM.	MOLLIER	Maître de conférences (Chimie)
	PINAZZI	Maître de conférences (Chimie)
	GRAF	Maître de conférences (Physique)
	KAUFFMANN	Maître de conférences (Microbiologie)
Mme	CONNES	Maître de conférences (Physique)
M.	CAUCAL	Secrétaire Principal des Facultés

Ce travail a été exécuté dans le laboratoire de chimie du Collège Scientifique Universitaire de Rouen, sous la direction de Monsieur le Professeur M.BACHELET.

Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour ses conseils et ses encouragements.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à Messieurs F. CABANNES, Y. MOLLIER et R. SCHAAL, Maîtres de conférences.

Au C.N.R.S., j'exprime toute ma gratitude.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542709_0021

I INTRODUCTION - MODE OPERATOIRE

Les cinétiques de décomposition et de formation du carbonate de calcium ont fait l'objet de nombreux travaux, l'intérêt porté à cette réaction par les chercheurs s'explique par les considérations suivantes : d'une part c'est le type même de réaction réversible, d'autre part le carbonate de calcium se prépare facilement ; de plus, il en existe une variété cristalline connue sous le nom de calcite. Le produit de base est bien défini quant à sa composition chimique. Les autres carbonates alcalino-terreux jouissent aussi de cette propriété mais leur décomposition n'est possible qu'au dessus de 1000°c.

La cinétique du carbonate de calcium est étudiée principalement suivant trois méthodes qui sont :

méthode barométrique.
méthode thermogravimétrique.
méthode du lit fluidisé.

Ces trois méthodes s'assortissent de variantes et de différents perfectionnements.

La première méthode fut utilisée par les auteurs qui se sont attachés à la mesure des pressions partielles d'équilibre en fonction de la température et par suite à la mesure de l'enthalpie de la réaction, ou à des études cinétiques sous des pressions de gaz carbonique différentes de la pression atmosphérique.

La thermogravimétrie est applicable de deux façons, soit en température linéairement croissante, soit à température constante. Le contrôle de l'atmosphère du four se fait par circulation de gaz et ne permet pas la mesure des pressions d'équilibre.

Quant à la technique du lit fluidisé, elle consiste à mettre en suspension le carbonate dans un courant de gaz, la réaction est suivie par analyse des gaz sortant de la chambre réactionnelle.

Découverte en 1777, la réaction de décomposition du carbonate de calcium fut d'abord étudiée en tant qu'équilibre physico-chimique. Debray (10) fit les premières mesures de tension de dissociation en 1867.

Les études cinétiques ont pris un essor plus tardif. Dès 1931 Furnas (13) signale que le transfert de chaleur à travers l'échantillon est le processus qui contrôle la vitesse ; la calcination a lieu dans une zone très étroite à la limite des phases O.Ca et $CaCO_3$

Sans négliger l'influence du gaz carbonique, Conley (6) indique que le refroidissement, dû à l'endothermicité de la réaction, rend difficile les mesures de température.

Plus récemment les expériences systématiques menées par Vallet et Richer (29) tendent à confirmer le point de vue de Furnas.

Huttig, Kappel (18) et Heinz (17) d'une part, Mauras (22) d'autre part, montrent par des méthodes très différentes que la réaction de décomposition du carbonate est d'ordre nulle, le flux de chaleur régit la décomposition.

Gresly (15) aboutit aux mêmes conclusions mais d'une façon plus nuancée.

Un autre point de vue est celui de Zawadzki et Bretsznajder (33) qui montrent que la diffusion du gaz carbonique vers la surface est le phénomène le plus lent. Ils sont suivis dans cette voie par Wernick (31), lequel constate que la réaction est freinée par la difficulté d'éliminer le gaz carbonique entre les ions du réseau hexagonal du carbonate si $\Theta < 880°c$, par contre au-dessus de 880°c la vitesse est contrôlée par la diffusion des ions calcium et oxygène

Britton, Gregg et Winsor (3) considèrent la possibilité de recombinaison à l'interface et envisagent aussi un auto-refroidissement.

Hyatt, Cutler et Wadsworth (20) étudient l'influence de la pression partielle de gaz carbonique et décrivent un processus passant par l'intermédiaire d'une forme activée de la chaux.

Selon Cremer et Nitsch (8) la vitesse de formation des germes influerait sur la vitesse de décomposition.

Enfin Splichal (28), ainsi que Whiting et Turner (32) ont constaté que la décomposition est d'autant plus rapide que les grains de carbonate sont plus fins.

MODE OPERATOIRE

Guichard (14) fut un des premiers à concevoir un appareil permettant de suivre la variation de masse d'um solide par pesée continue. Il fut suivi dans cette voie par de nombreux chercheurs soucieux de mettre au point un instrument robuste, sensible et dont le fonctionnement soit aisé.

La thermobalance Chévenard construite par la société A.D.A.M.EL est très répandue. Elle fut initialement dotée d'un système d'enregistrement photographique, la pellicule est enroulée sur un tambour à axe vertical, animé d'un mouvement uniforme ; l'évolution de la technique permettait ensuite de l'équiper d'un enregistreur graphique. Cette modification a l'avantage de supprimer les opérations du développement avec toutes les précautions que cela comporte, il en résulte un gain de temps, et, d'autre part, on peut suivre directement l'évolution du phénomène.

L'inconvénient majeur de l'enregistreur graphique est son inertie, la vitesse limite d'enregistrement est faible, de sorte que les études, des vitesses de réactions à forte énergie d'activation, en fonction de la température, sont limitées à un domaine étroit de température.

L'enregistreur graphique peut-être remplacé par un suiveur de spot (11) de faible inertie.

Il est aussi à regretter que la course du papier enregistreur soit limitée ; il semble que la tendance actuelle de la thermobalance Chevenard soit d'adopter un cylindre enregistreur à axe vertical, qui évite ce dernier inconvénient.

Nous ne nous attarderons pas sur la présentation de la thermobalance Chévenard à enregistrement graphique dont une ample description est fournie par Duval (12)

La thermobalance a, comme accessoire principal, une cloche en silice dont nous donnons le schéma (fig.1) Cette cloche s'introduit par

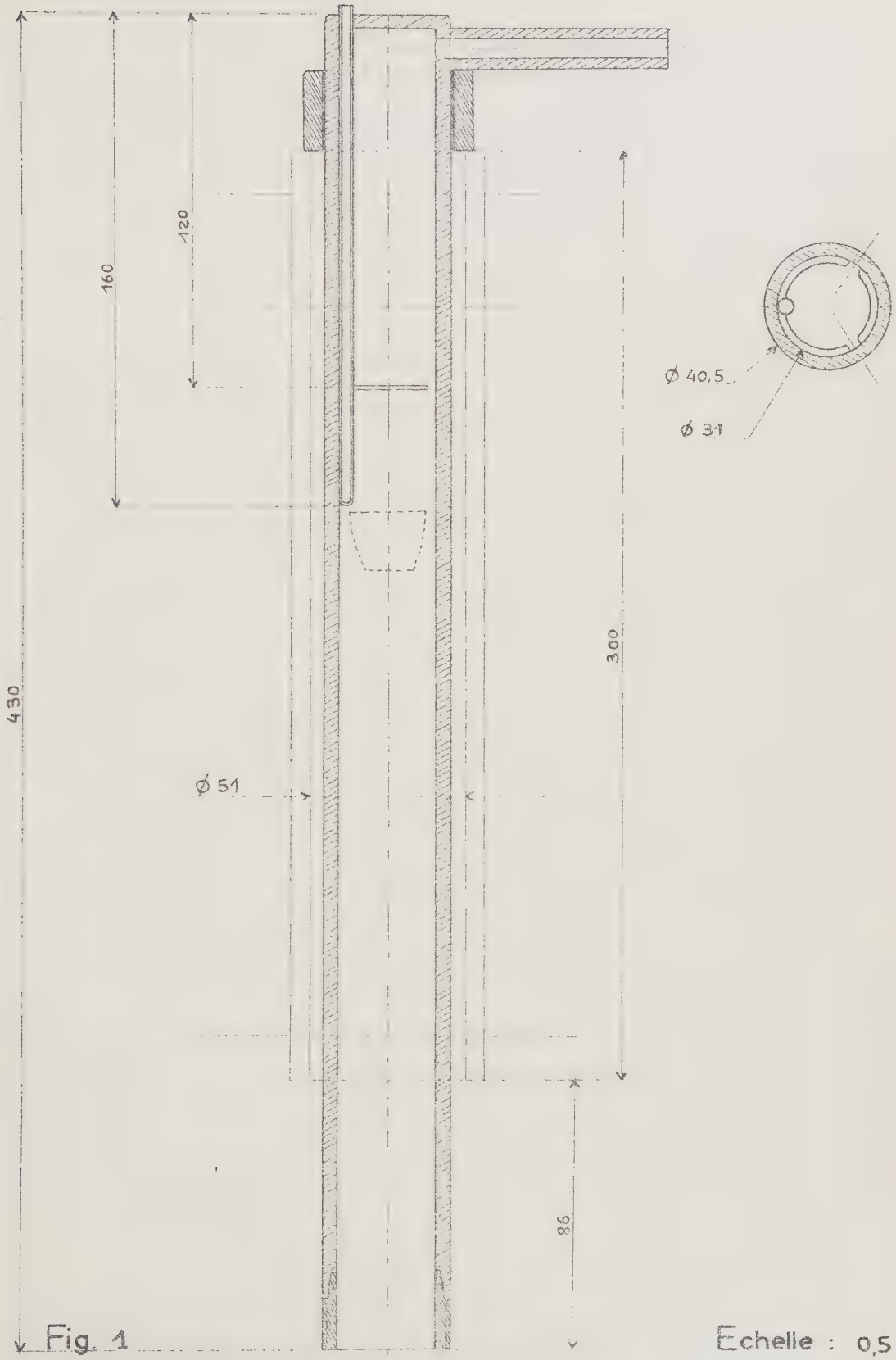

Fig. 1

Echelle : 0,5

l'orifice supérieur du four, un collier métallique la maintenant sensiblement dans l'axe du four, elle est centrée à la partie basse du four par trois vis à 120°. Il est possible d'en fermer l'extrémité inférieure par un bouchon muni d'un pas de vis. Dans le tube principal, plonge un tube de petit diamètre, également en silice, dans lequel on introduit le couple thermoélectrique. Une tubulure latérale d'arrivée de gaz se trouve dans la partie haute.

Comme nous le verrons par la suite, ce dispositif ne donne pas satisfaction, quel que soit le sens de circulation des gaz. En effet, l'écart $\Delta\theta$ entre la température du couple de mesure situé dans la gaine et la température réelle du creuset varie dans de trop grandes proportions pour donner lieu à des corrections acceptables.

Nous avons donc été amenés à concevoir un nouveau dispositif (fig.2) dont le but est de diminuer l'amplitude des variations de $\Delta\theta$. La cloche comporte une double enveloppe de silice ; le gaz, avant d'arriver sur le creuset d'un façon relativement lente, passe rapidement dans la double enceinte où il commence à se mettre en équilibre de température. Si le facteur encombrement le permet, il est certainement avantageux d'augmenter le temps de séjour du gaz dans la double enceinte.

Le dispositif s'introduit par la partie basse du four, il est maintenu en position grâce aux trois vis qui viennent se loger dans des évidements prévus à cet effet. La forme ovalisée de ces trous donne une latitude de réglage dans le sens de la rotation.

De la partie haute du four, n'émerge que la gaine du couple de mesure, un couvercle en silice coiffe l'ensemble ; on réduit ainsi la perte en calories. L'arrivée du gaz se fait latéralement à la base du tube.

Cet appareillage, qui ne demande pas de dispositions particulières, permet d'éviter la solution consistant à réchauffer les gaz dans un four annexe, solution pour le moins délicate, dans le cas d'un four obligatoirement amovible.

Nous avons pu constater, lors de l'étude bibliographique, que chaque auteur observe un processus global, lequel est un compromis entre les phénomènes de propagation de la chaleur, de diffusion des gaz et les

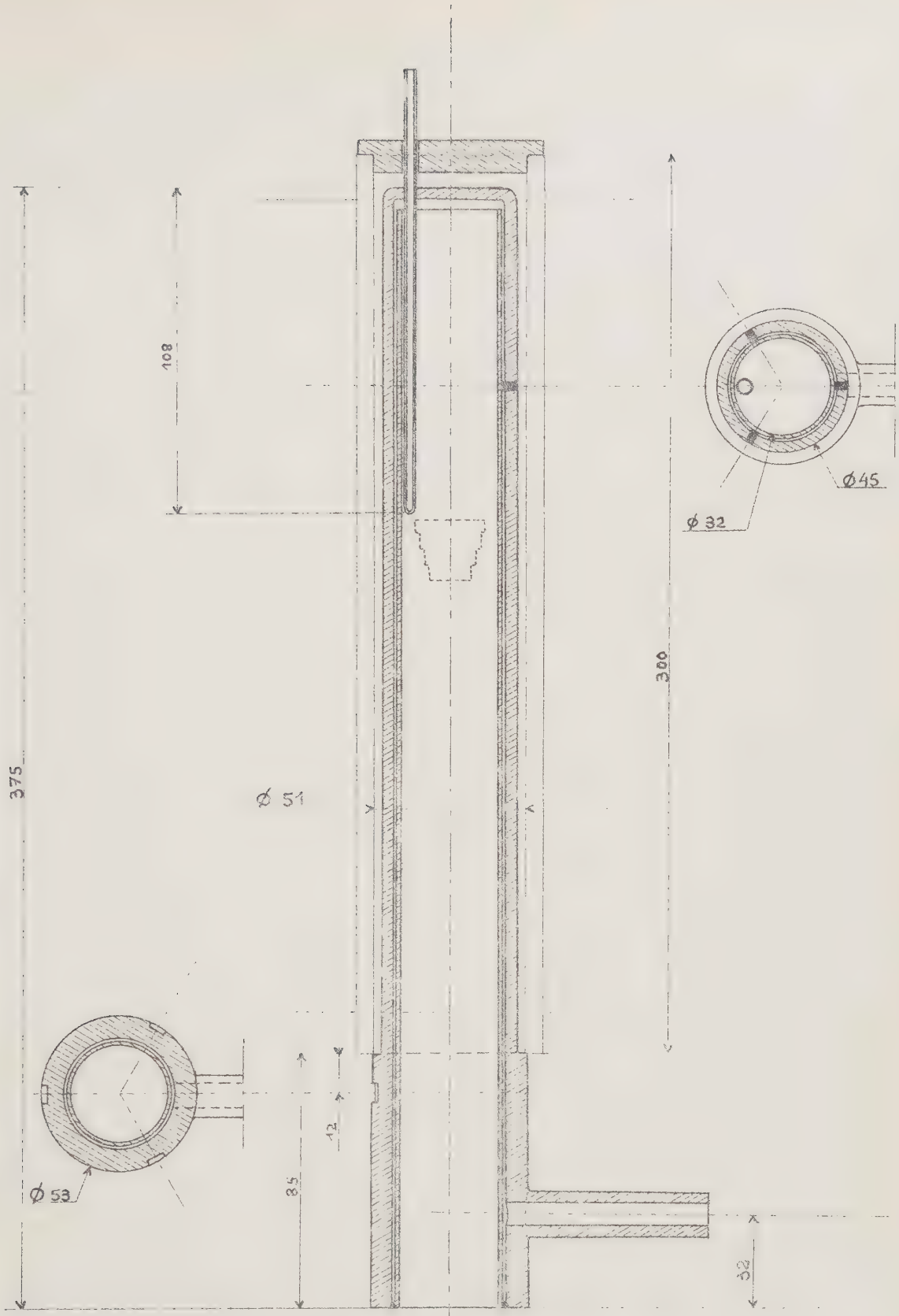

Fig. 2

Echelle : 0,5

phénomènes chimiques. Le but de notre travail a donc été de tenter d'observer la réaction en la dépouillant de son cortège de processus de diffusion.

Voyons comment il est possible de réaliser les conditions optima pour que la réaction évolue avec le minimum de contraintes, et les renseignements que l'on peut en tirer en ce qui concerne le creuset.

Tout d'abord, pour favoriser l'élimination des produits de réaction, nous avons intérêt à opérer sur un produit aussi pulvérulent que possible, la diffusion des gaz est facilitée ; le carbonate de calcium R.P. pour analyses satisfait à cette condition. Dans le même but nous avons travaillé sur une faible masse de carbonate.

La création d'un courant gazeux permet d'entraîner les produits de réaction hors du creuset, éliminant ainsi plus ou moins parfaitement la possibilité de recombinaison.

Il est à remarquer que la circulation des gaz favorise aussi les échanges d'énergie : Si la réaction est endothermique, celle-ci fournit l'appoint d'énergie nécessaire pour que la réaction ne soit pas ralentie ; de même si la réaction est exothermique, le courant gazeux élimine l'excès d'énergie, sinon l'allure de la réaction peut devenir autocatalytique.

L'utilisation d'une faible masse de carbonate de calcium (m_o = 150 mg) permet de diminuer la demande en calories. En adoptant la valeur de 40220 cal. / môle (21) pour l'enthalpie de la réaction à 750°c, l'absorption totale de calories, au cours de chaque expérience, est de 60,33.

Etant donnée la limite maximum imposée par la vitesse de l'enregistreur, nous avons toujours effectué nos essais à des températures relativement basses (vitesses de réaction inférieures à $1{,}11\ 10^{-4}$ grammes de gaz carbonique par seconde), le flux de calories est donc réduit.

Toutes ces considérations nous ont amenés à conclure que les creusets ordinaires, comme celui représenté figure 3, ne répondent pas aux conditions imposées et c'est dans ce but que nous avons imaginé le creuset de la figure 4.

Ce creuset, en platine, possède quatre étages ;

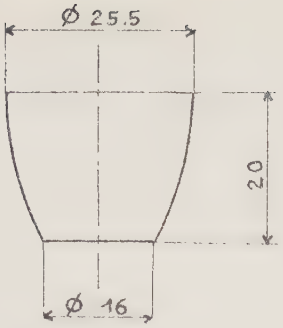

Fig. 3 Creuset O

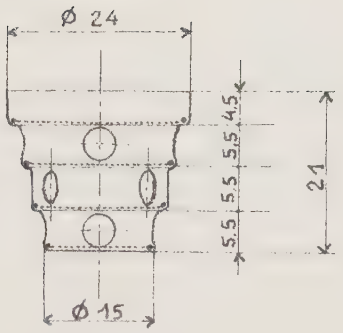

Fig. 4 Creuset S

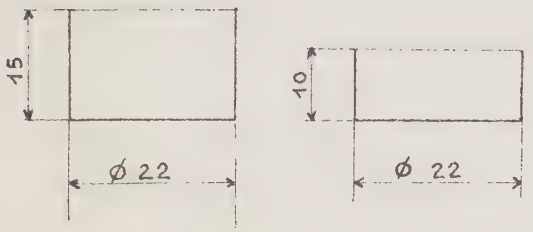

Fig. 5 Creuset H , M et B

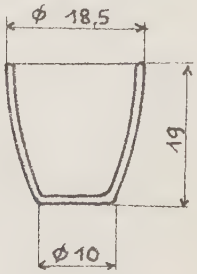

Fig. 6 Creuset P

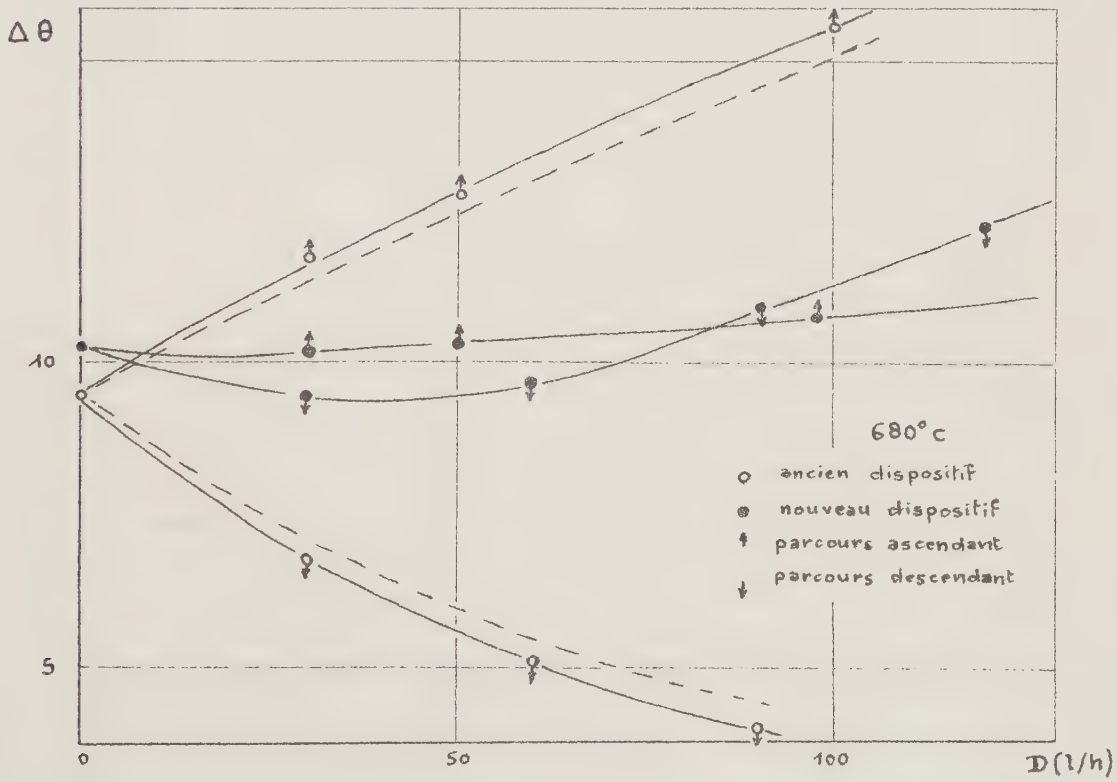

Fig. 7 Corrections de température en fonction du débit

Chacun d'eux est constitué par un tamis en toile de platine de 1024 mailles par centimètre carré (fil de 0,06 mm).

On voit ainsi que la surface utile du creuset est multipliée par six, l'épaisseur de matière disposée sur chaque tamis est donc considérablement réduite

Si l'on admet que l'élimination des produits volatils peut s'effectuer par les faces supérieure et inférieure de chaque étage, l'utilisation de la toile de platine permet de multiplier la surface active par douze environ.

La paroi du creuset (épaisseur 0,4 mm) est percée de larges orifices qui favorisent les échanges.

Le gradient de température, mesuré à l'intérieur du creuset, entre les deux étages extrêmes, et dans les conditions opératoires les plus défavorables, n'excède pas 0,5°c.

Les températures ont été mesurées à 1° près avec des couples Chromel-Alumel et un indicateur de température Chauvin-Arnoux à correction de soudure froide. Pour les $\Delta\theta$, la mesure était faite à 0,25° près à l'aide d'un galvanomètre.

Au cours de tous nos essais, le bord supérieur du creuset se trouvait à une distance de 2 à 3 mm de la gaine du couple de mesure.

II INFLUENCE DU RENOUVELLEMENT DE L'ATMOSPHERE

Le caractère de réversibilité de la réaction étudiée implique que le renouvellement de l'atmosphère entourant la phase solide, ait une influence sur la vitesse d'évolution du système.

Les recherches de Huttig et Heinz (17) ont montré que la vitesse de décomposition du carbonate de calcium augmente sous l'influence de divers gaz étrangers. De son côté Schwob (25) mentionne que la réaction est sensiblement accélérée par l'utilisation d'un courant gazeux de débit D=2,5l/mn ce qui correspond à une vitesse linéaire des gaz égale à U = 0,3 cm/S Richer et Vallet (23) ont effectué toutes leurs décompositions dans un courant d'azote de 30 l/h environ, débit qu'ils jugeaient suffisant pour éliminer le gaz carbonique au fur et à mesure de sa libération (U= 3,8 cm/s à 700°c). Tout récemment Gresly (15) en employant, la technique du lit fluidisé met en évidence la variation de la vitesse de réaction V avec la vitesse de passage des gaz U ; le phénomène observé obéit à la loi empirique suivante :

$$V = A \cdot U^n \qquad \text{(fig. 8 p. 11)}$$

où A et n sont des constantes. Nous reviendrons par la suite sur cette technique.

Le débit de gaz entraineur étant appelé à devenir un paramètre important dans les autres chapitres il est nécessaire de faire une étude approfondie de l'influence du renouvellement de l'atmosphère. Nous avons abordé ce travail avec les moyens dont nous disposions initialement, c'est-à-dire les accessoires de la thermobalance : cloche en silice (fig.1) pour le contrôle de l'atmosphère et creuset en platine de forme classique (fig. 3).

Au cours de ces essais nous avons procédé "par enfournement" : le creuset étant posé sur son support et l'équilibre dynamique étant atteint on abaisse le four, il en résulte sur la courbe masse-temps un décrochement dû à la variation de la poussée de l'air ; il est possible de réduire

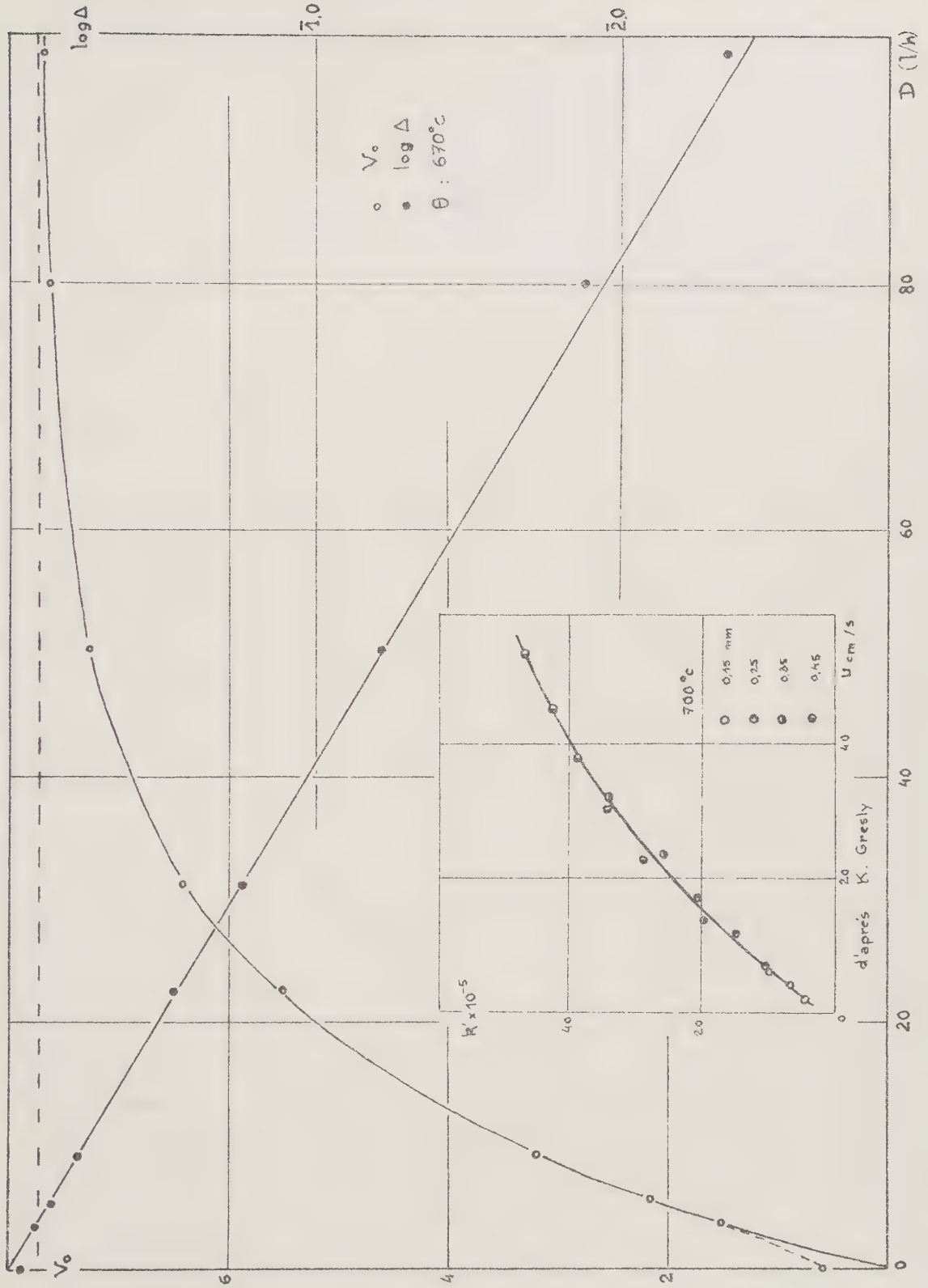

Fig. 8 Vitesse de décomposition en fonction du débit (air)

cette irrégularité en introduisant au préalable le creuset dans une partie du four où la température est suffisante pour que la réaction évolue d'une façon sensible. Cette dernière méthode possède aussi l'avantage de réduire la période d'induction due à la mise en température du creuset.

Le courant d'air atmosphérique est produit par aspiration à l'aide d'une trompe à eau, il en résulte que les gaz progressent dans le four de bas en haut. L'air est aspiré à travers des tubes capillaires calibrés et la mesure des débits se fait à l'aide d'un compteur intégrateur et d'un chronomètre.

Le creuset est garni de 150 mg de carbonate, également réparti sur toute la surface utile.

On prend pour mesure de la vitesse initiale Vo le maximum de la pente de la tangente à la courbe masse-temps (fig.10). Chaque point de la courbe Vo = F(D) est obtenu en faisant la moyenne de trois mesures, la reproductibilité est alors assurée à 1 - 1,5 % prés. Sur tous les graphiques donnant Vo, pour obtenir la vitesse en grammes de gaz carbonique par seconde il suffit de multiplier les indications de l'échelle par $9{,}126\ 10^{-6}$.

Sur la figure 9 est représentée (en traits interrompus) une courbe Vo = F(D) obtenue dans les conditions sus-décrites ; elle présente un maximum, et ceci quelle que soit la température. Ce maximum ne peut avoir une origine chimique ; sa présence est justifiée par la coexistence de deux effets : d'une part à une augmentation du débit correspond une augmentation de la vitesse de réaction, d'autre part à cette même augmentation de débit correspond un abaissement de la température du creuset et par suite une diminution de la vitesse.

Il existe donc une différence $\Delta\theta$ entre la température du couple de mesure situé dans la gaine de silice et la température réelle du creuset. Cet écart $\Delta\theta$ est fonction du débit comme le montre la figure 7.

L'emploi du préchauffeur apporte des améliorations quant à la constance de $\Delta\theta$. Ces courbes ont été obtenues en mesurant l'écart de température à l'aide d'un montage différentiel. L'un des couples, isolé sous perles, est disposé parallèlement au support de creuset en quartz, rendu solidaire d'un bâti fixe pour les besoins de la mesure. La soudure de ce couple pénètre à l'intérieur du creuset vide par l'un des orifices situés entre le troisième et le quatrième étage.

Nous avons donc repris cette étude avec le nouveau dispositif. Le renouvellement de l'atmosphère étant toujours assuré par un courant d'air atmosphérique ascendant.

Ayant constaté, au cours d'essais qualitatifs, qu'une pression partielle de gaz carbonique, inférieure à la pression d'équilibre, empêche le démarrage de la réaction, nous en avons tiré parti en ce qui concerne le mode opératoire préliminaire à l'enregistrement de toute courbe. Comme nous l'avons déjà précisé, la zone de température dans laquelle les mesures furent effectuées, nous fut imposée par la vitesse limite du système d'enregistrement graphique.

A la température de 670°c, la pression d'équilibre est faible, de l'ordre de 15 mm de mercure (16) , ce qui donne une pression partielle inférieure à 0,02.Le mode opératoire ainsi suggéré consiste à faire passer dans le four un mélange gazeux à très faible teneur en gaz carbonique qui inhibe la réaction. Lorsque l'équilibre de température est atteint, le courant de gaz carbonique est interrompu et le phénomène réactionnel se développe ; la variation de débit qui en résulte n'affecte que très peu l'équilibre de la thermobalance de sorte que cette méthode semble préférable à l'enfournement rapide du creuset ou à la substitution d'azote pur au gaz carbonique pur.

En portant les valeurs de Vo en fonction de D, on voit que la vitesse tend vers une valeur limite Vom (Fig 9). La variation de Vo est de la forme

$$Vo = Vom \left(1 - e^{-AD} \right)$$

On vérifie le bien fondé de cette formule empirique en portant $\log (1 - Vo/Vom)$ en fonction de D. La représentation doit être une droite passant par l'origine.

Cependant, pour D = O, on trouve une valeur expérimentale non nulle. Ceci provient du fait que pour un débit nul, il subsiste des courants de convection et de diffusion. L'utilisation d'une chambre réactionnelle très petite, dans laquelle le gaz carbonique resterait au contact du produit, permettrait d'annuler Vo.

Sur la figure 8 nous donnons Vo = F(D) à 670°c (échelle de gauche), et d'autre part $\log \Delta$ en désignant par Δ la quantité 1 - Vo/Vom (échelle de droite).

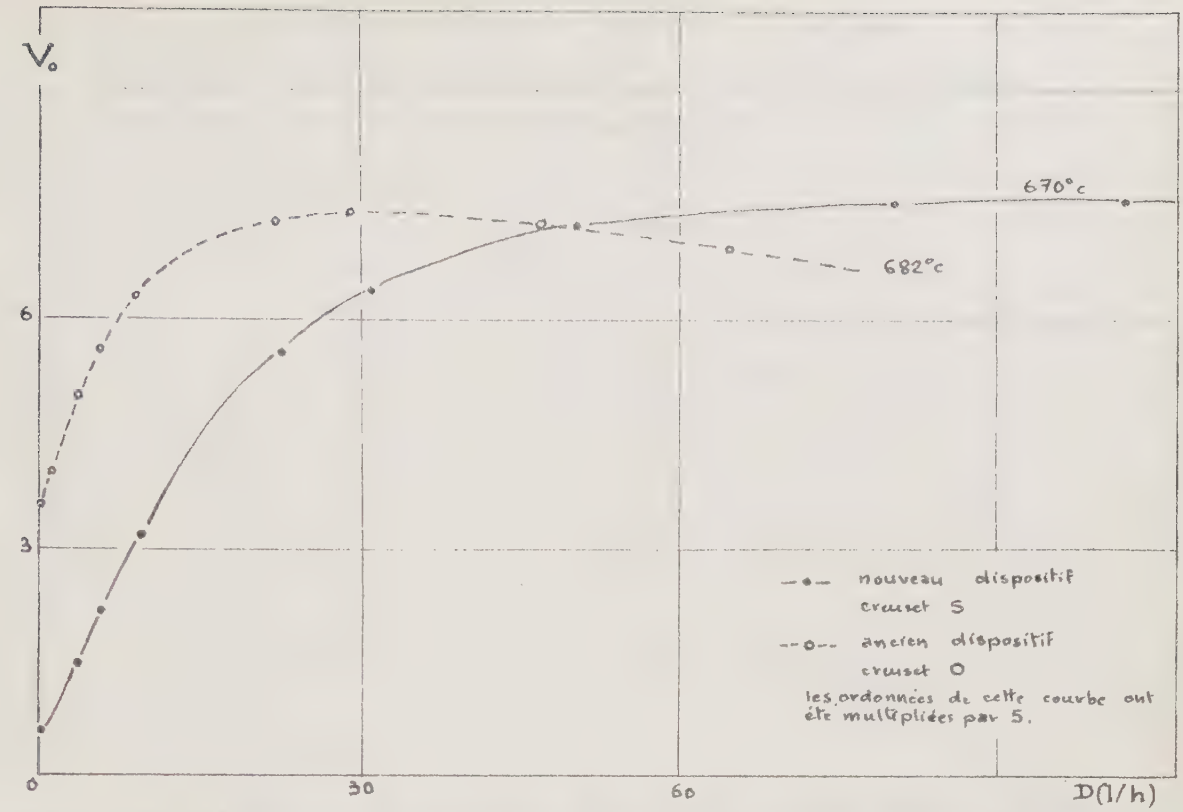

Fig. 9 Variations apparentes de la vitesse initiale V_o de décomposition en fonction du débit.

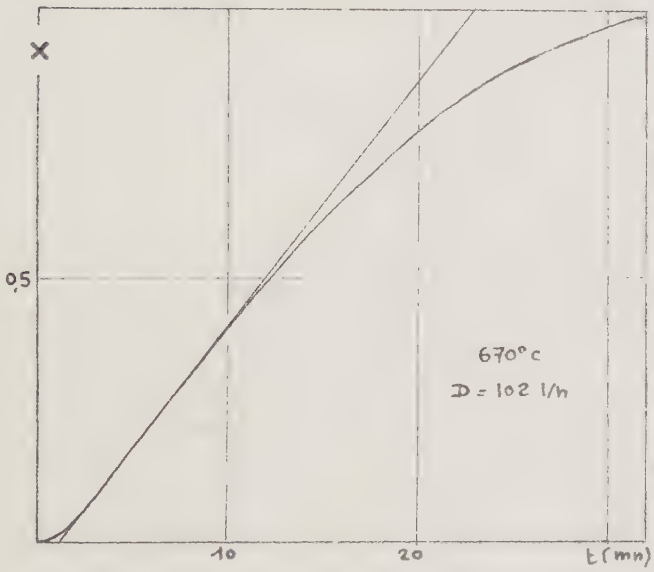

Fig. 10 Vitesse initiale de décomposition du carbonate.

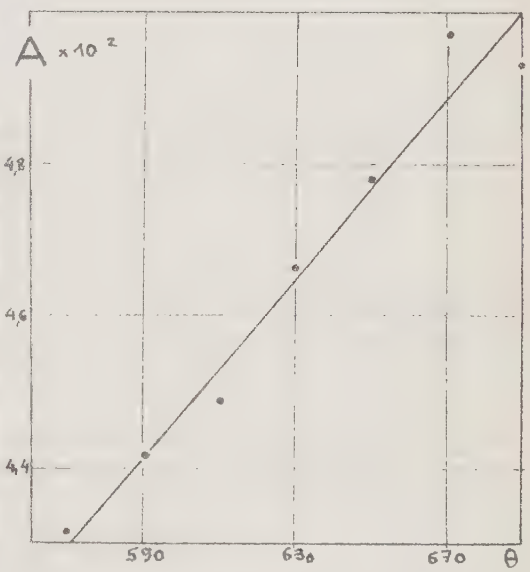

Fig. 11 Variation du coéfficient A en fonction de la température.

Dans les mêmes conditions opératoires et pour un débit maximal, le nouveau creuset multiplie par cinq la vitesse de réaction.

Nous avons constaté en utilisant de l'air ou de l'azote sec, donc en inversant le sens des gaz, que la forme de l'équation représentant Vo est la même qu'avec de l'air ambiant, mais la vitesse est légèrement diminuée, il y a donc une action catalytique de la vapeur d'eau (19.) Pour éviter cet inconvénient, la suite de nos essais a été effectuée avec un courant d' "azote R". Ce gaz est préalablement deshydraté par passage dans huit flacons de 3 litres contenant chacun 1 à 1,5 kg d'acide sulfurique pur concentré, puis sur potasse pour éliminer les traces de gaz carbonique, enfin passage sur anhydride phosphorique pour éliminer les dernières traces d'humidité (série de 13 flacons de 500 cm^3 ; surface utile de chaque flacon : 78,5 cm^2).

Les débits sont mesurés à l'aide de débitmètres du type "rotamètre", constitué par un tube calibré et gradué dans lequel évolue un flotteur cylindro-conique.

L'étude de Vo = F(D) en fonction de la température a été conduite de la façon suivante ; pour effectuer les corrections de température nous admettons que Vo suit la loi d'Arrhénius

$$Vo = Z \; e^{-\frac{E}{R\Theta}}$$

Ce qui est légitime comme le montrera une étude ultérieure ; les corrections de vitesse à apporter en fonction de Θ sont données par

$$\frac{dVo}{Vo} = \frac{E}{R\Theta^2}\, d\Theta = \frac{\Delta Vo}{Vo}$$

Il faut donc avoir un ordre de grandeur de l'énergie d'activation. Pour mener à bien les calculs, nous avons pris la valeur E = 48.206 mesurée pour un débit D = 102 l/h

Le tableau ci-dessous donne la correction relative dVo/Vo par degré.

Θ creuset	$\frac{dVo}{Vo}$/degré	Θ creuset	$\frac{dVo}{Vo}$/degré
570°c	0,0342	650°c	0,0286
590°c	0,0326	670°c	0,0274
610°c	0,0312	690°c	0,0262
630°c	0,0298	710°c	0,0252

TABLEAU 1 VARIATION DE LA VITESSE DE DECOMPOSITION EN FONCTION DU DEBIT

D(l/h)	6	15	30	60	102
Vo	2,74	5,12	7,71	9,36	9,58
$\Delta \theta$	- 0,16°C	+ 0,11°C	+ 0,41°C	+ 0,15°C	- 1,51°C
Δ Vo	0,01	- 0,0148	- 0,082	- 0,0368	+ 0,38
Vo + Δ Vo	2,75	5,11	7,63	9,32	9,96
$1 - \frac{Vo}{Vom}$	0,725	0,489	0,237	0,068	0,004
$\log(1 - \frac{Vo}{Vom})$	$\bar{1}$,860	$\bar{1}$,689	$\bar{1}$,375	$\bar{2}$,833	$\bar{3}$,602

COURANT DESCENDANT D'AZOTE PUR ET SEC, CREUSET S, θ = 690°C Vom = 10,0

A titre d'exemple nous donnons au tableau 1 page 16 la façon dont sont effectuées les corrections.

Les corrections effectuées, on trace les droites

$$Y = \log\left(1 - \frac{Vo}{Vom}\right) = -\frac{AD}{2,3}$$

dont les pentes sont égales à $\frac{A}{2,3}$

Le graphique donnant A (fig.11) en fonction de la température montre l'existence d'une relation linéaire.

Comparons nos résultats à ceux obtenus par K.Gresly. Celui ci opère sur 1200 g de carbonate et mesure la vitesse V lorsque 500 g du carbonate ont réagi. Il en déduit la formule empirique:

$V = A.U^n$ où A et n sont des constantes.

La technique du lit fluidisé met en jeu des vitesses de passage des gaz très importantes : U = 52,6 cm/s à 700° alors qu'à la même température nous atteignons 11,5 cm/s pour la plus large section (14,7 à 26,2 cm/s au voisinage du creuset.)

Par contre l'épaisseur de la couche turbulente à l'intérieur de laquelle se déplacent les grains de solide est importante, de sorte que le gaz carbonique émis demeure relativement longtemps au contact de la phase solide ; l'efficacité de cette technique originale semble donc médiocre.

D'après Böhm (1) et Brötz (4) la conductivité thermique par transport laminaire serait indépendante de la vitesse du gaz ; cela laisse donc supposer que la vitesse de réaction est uniquement fonction de la pression partielle.

Les résultats de ce chapitre sont consignés sous forme de tableau à double entrée : vitesse en fonction du débit et de la température (tableau 2 page 18 .)

TABLEAU 2 VITESSE EXPERIMENTALE EN FONCTION DU DEBIT ET DE LA TEMPERATURE

D (l/h) / θ	6	15	30	60	102
570	0,067	0,140	0,213	0,268	0,270
590	0,133	0,276	0,420	0,526	0,530
610	0,267	0,544	0,759	0,979	0,962
630	0,510	1,00	1,44	1,80	1,85
650	0,87	1,76	2,61	3,25	3,24
670	1,57	3,15	4,64	5,70	5,71
690	2,74	5,12	7,71	9,36	9,58

Creuset S - Système préchauffeur

III INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE L'ATMOSPHERE

L'exposé du chapitre précédent montre l'importance du renouvellement de l'atmosphère mais ne permet pas de préciser des deux facteurs (échange d'énergie et élimination du gaz carbonique) lequel est prépondérant.

Au cours de cette étude, le débit D du courant gazeux est maintenu constant, ceci dans le but de favoriser également les échanges d'énergie lors de chaque expérience.

Le contrôle de l'atmosphère en composition est réalisé par introduction simultanée, dans le dispositif de la figure 2, d'azote et de gaz carbonique avec les débits respectifs D et d. Les températures auxquelles nous avons travaillé étant relativement basses, d est petit par rapport à D de sorte que la pression partielle a pour valeur

$$p \simeq \frac{d}{D} \text{ . atm.}$$

Dans tous les graphiques où p est la variable, il suffit de multiplier les indications de l'échelle (en cm^3/mn) par le coefficient $0{,}588.\ 10^{-3}$ pour obtenir la pression en atmosphère, D étant égal à 102 l/h.

Les débits sont mesurés à l'aide de débitmètres type "rotamètre" celui affecté au gaz carbonique est gradué en centimètres cubes par minute (échelle de 2 à 25 cm^3/mn)

Les mêmes précautions sont prises quant à la pureté des gaz (élimination des traces d'humidité). L'arrivée de gaz carbonique perpendiculairement au courant d'azote et le parcours existant entre le point de mélange et le niveau du creuset permettent d'avoir une atmosphère homogène.

La méthode d'enfournement est identique à celle utilisée précédemment : lorsque les équilibres dynamique et thermique sont atteints, on diminue d pour amener la pression partielle à la valeur choisie.

Les courbes donnant le degré d'avancement de la réaction en fonction du temps présentent une période d'induction (fig. 12) dont l'impor-

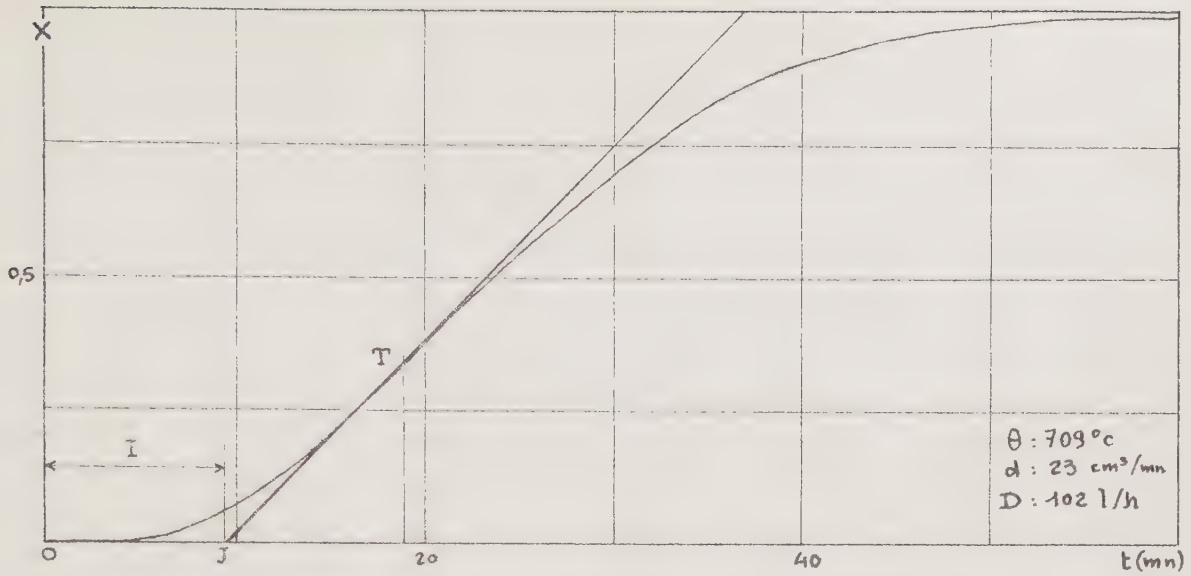

Fig. 12 Vitesse initiale et période d'induction.

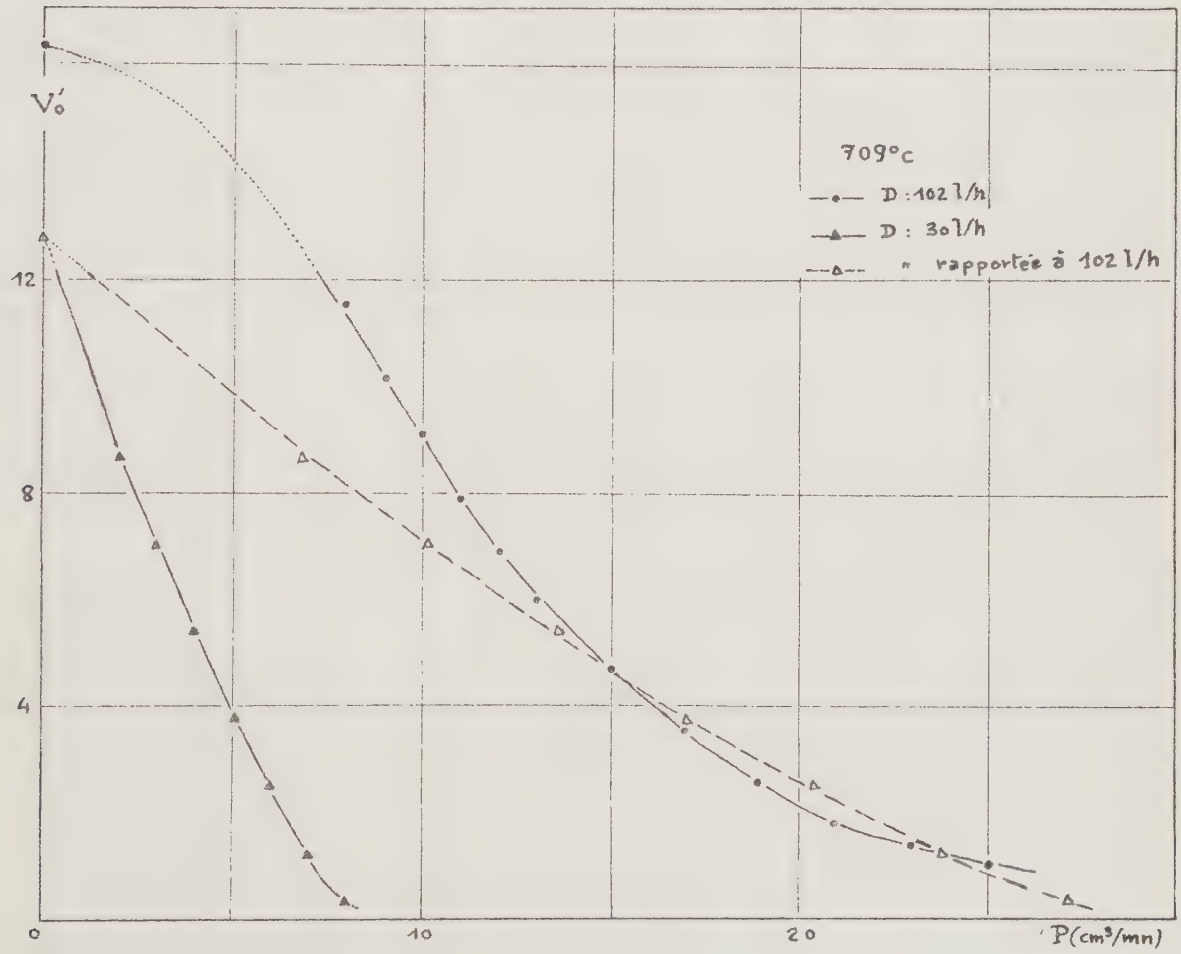

Fig. 13 Influence de D sur la variation de V_o'.

tance ne peut être justifiée par le temps mis par l'atmosphère pour atteindre sa composition définitive.

Comme précédemment nous avons pris pour mesure de la vitesse de réaction V'o, sous atmosphère de gaz carbonique, le maximum de la pente de la tangente à la courbe (fig.12). Cette tangente coupe l'axe des temps au point J ; par définition nous appelons OJ période d'induction. L'abcisse du point de tangence T est sensiblement le double de celle de I.

On remarque que la période d'induction est fonction de la pression partielle (fig.14) ; elle varie d'abord très peu, puis croît brusquement et très rapidement avec p pour devenir infinie quand p atteint la pression d'équilibre p_e. On voit que la réaction ne se fait pratiquement plus pour des pressions de l'ordre du tiers de la pression d'équilibre. (les pressions d'équilibre évaluées en cm^3/mn pour les quatre températures considérées, ont les valeurs suivantes : 20,7 ; 32,9 ; 53,7 et 88,9 cm^3/mn)

La valeur de la pression partielle de $C O_2$ au voisinage du carbonate est d'autant plus voisine de la pression partielle p imposée , que le débit D est plus important ; l'élimination du gaz carbonique produit par la réaction est, en effet, plus rapide. Pour satisfaire à cette condition, on choisit le débit D qui donne à Vo sa valeur maximale, soit D = 102 (l/h).

La mesure des vitesses permet d'établir la variation de V'o en fonction de P ; la courbe (- • -) présente un point d'inflexion et tend rapidement vers zéro (fig.13)

En reprenant les mesures avec un débit D = 30 l/h le phénomène observé est différent (fig.13) la courbe (- ▲ -) ne présente plus de point d'inflexion.

Avant d'effectuer la comparaison, il y a lieu de ramener les valeurs de d (en cm^3/mn pour 30 l/h) à celles nécessitées pour avoir la même pression partielle, mais avec D = 102 l/h, ce qui permet de construire la courbe (- △ -). Les deux courbes(- • - et - △ -) à comparer, se coupent ; ceci est dû au fait que les mesures sont effectuées à des températures qui diffèrent de un degré environ. Les phénomènes ne deviennent donc comparables que dans la zone des pressions partielles élevées, d'où la nécessité d'opérer avec un débit D important.

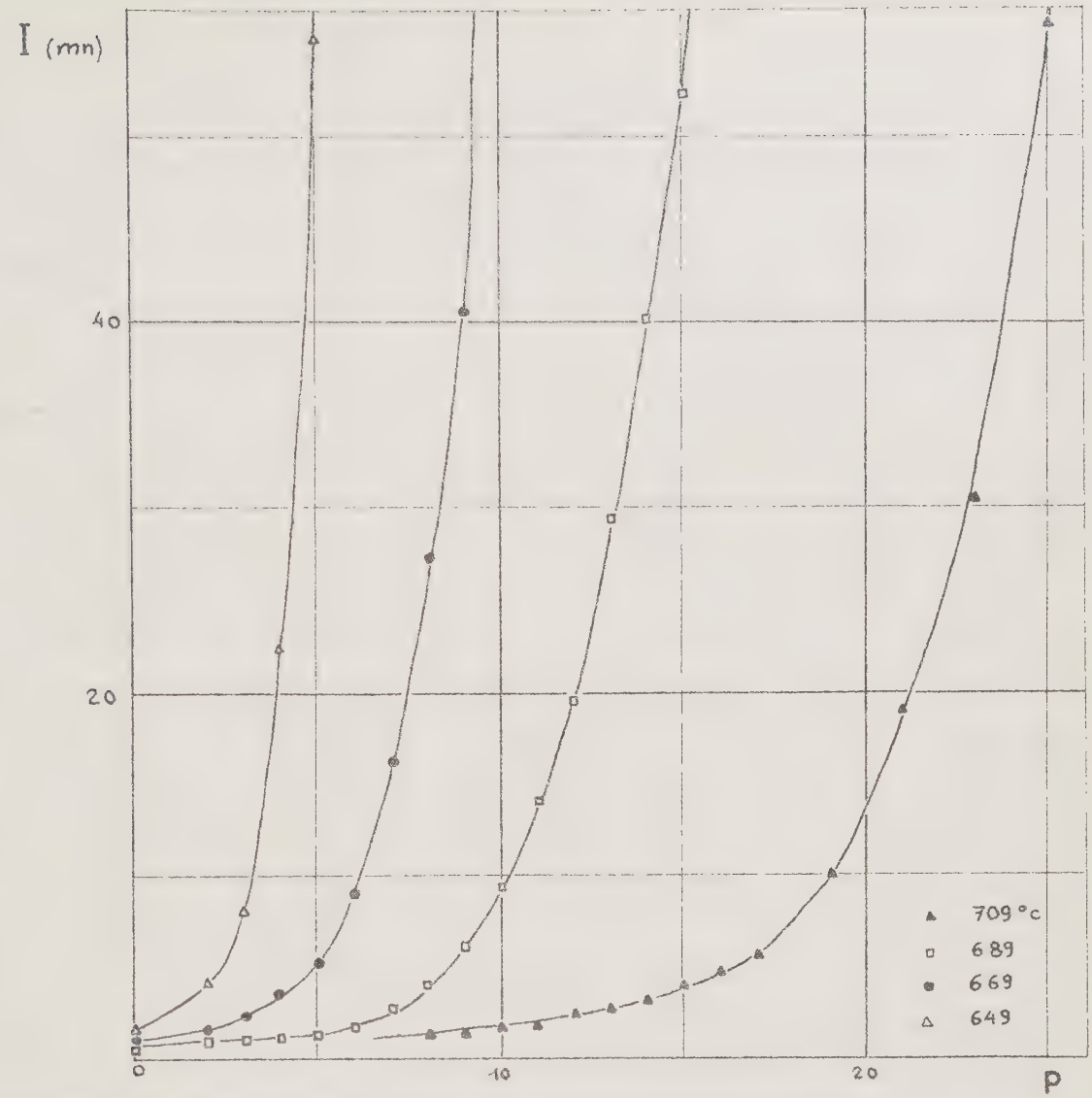

Fig. 14 Influence de p sur la période d'induction

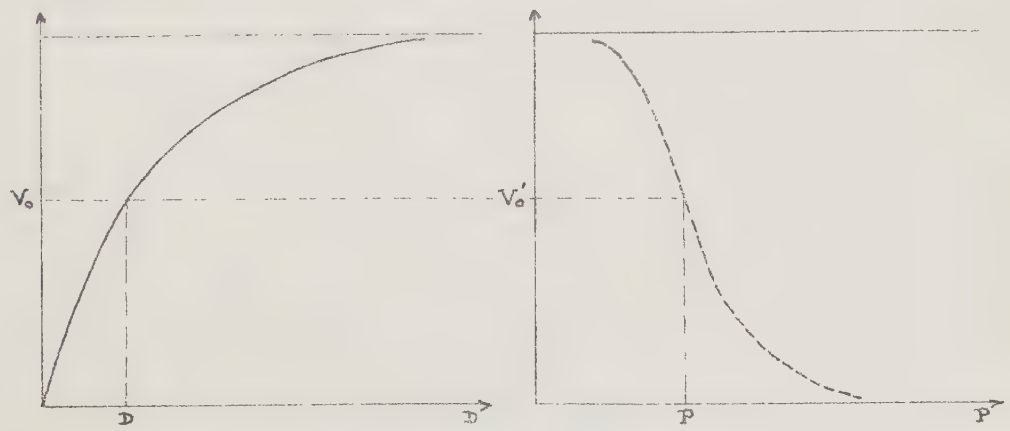

Fig. 15 Comparaison entre $V_o(D)$ et $V_o'(p)$

Sur la figure 16 sont représentées les courbes V'o obtenues pour différentes températures. La forme se conserve de l'une à l'autre. Sur cette même figure, nous donnons à titre de comparaison les résultats de E.P. Hyatt, I.B. Cutler et M.E Wadsworth. Ils ont utilisé une méthode thermogravimétrique mais en opérant sur des cristaux de calcite(1,5 cm x 1,0 cm x 0,1 cm)

A côté de la représentation de la vitesse en fonction de p(ou de d ce qui revient au même), nous faisons figurer (en traits interrompus) la représentation de la vitesse en fonction du débit d' (cm^3/mn) de gaz carbonique, en tenant compte de celui que produit la réaction. Cela suppose que la diffusion du gaz carbonique dans l'atmosphère à partir du carbonate, est instantanée. Il est visible que la pression partielle créée par la réaction est loin d'être négligeable et toute représentation de la vitesse en fonction de p doit en tenir compte. La courbe en traits interrompus exprime bien le fait qu'il est impossible de travailler, au dessous d'une certaine pression partielle égale à celle que crée la réaction ; elle est décalée par rapport à la courbe en trait plein d'une quantité proportionnelle à la vitesse V'o (dans nos expériences le coefficient de proportionnalité est égal à 0,278)

En comparant les courbes Vo = F(D) et V'o = G(p) tracées pour une même température (fig.15), on voit que l'on peut faire correspondre les deux vitesses,c'est-à-dire que pour un certain débit D et une certaine pression p, les deux vitesses Vo et V'o sont égales ; la réponse cinétique du système est la même.

Moyennant certaines hypothèses sur la variation de p en fonction de D, on peut donc espérer, obtenir la forme de V'o à partir de l'expression de Vo

Pour cela, nous supposons que la pression de gaz carbonique est proportionnelle à la vitesse de formation des germes σ et inversement proportionnelle au débit D

La vitesse de formation des germes, selon Farkas et Volmer (5), est de la forme

$$\sigma = k \quad e^{-\frac{K}{\left[\text{Log } \frac{p_a}{p}\right]^2}}$$

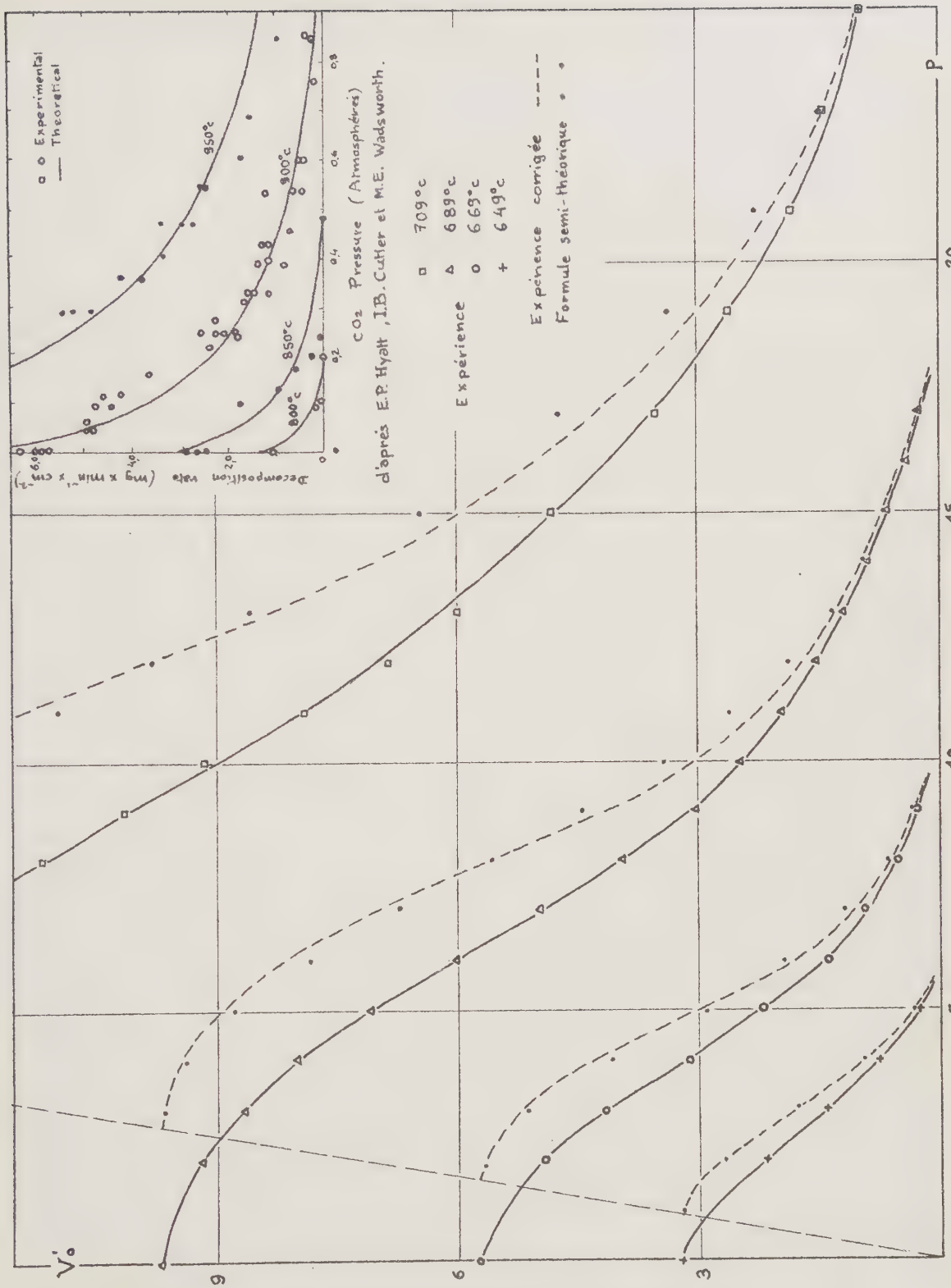

Fig. 16 Vitesse de décomposition en fonction de la pression partielle de gaz carbonique p (en cm^3/mn ; D = 102 l/h)

où k et K sont des constantes et p_c la pression d'équilibre.

d'où

$$p = \frac{k_1}{D} \cdot e^{-\frac{K}{\left(\text{Log } \frac{po}{p}\right)^2}}$$

relation d'où l'on tire D. En reportant dans

$$Vo = Vom \left(1 - e^{-AD} \right)$$

On obtient alors

$$V'_o = Vom \left[1 - e^{-\frac{a}{p} \; e^{-\frac{K}{\left(\text{Log } \frac{po}{p}\right)^2}}} \right] \qquad (1)$$

On doit donc vérifier s'il y a accord entre la formule et les points de la courbe expérimentale corrigée (fig. 16), courbe en traits interrompus). On trace $Y = \left[\log \frac{po}{p}\right]^{-2}$ en fonction de $X = \log \delta$

avec $\delta = - p \text{ Log} \left[1 - \frac{V'o}{Vom} \right]$

La représentation doit être une droite. Un exemple des calculs est donné dans le tableau 3 page 27

Sur la figure 17 nous avons tracé les droites susceptibles de représenter au mieux la variation de Y en fonction de X, la concordance n'est pas parfaite.

A partir de ces droites, on calcule les valeurs théoriques de V'o (fig 16) ; l'écart entre les points expérimentaux et théoriques est supérieure dans certains cas à l'incertitude sur V'o. La vitesse est déterminée avec une précision de l'ordre de 3 %

Le résultat est cependant satisfaisant, en ce sens que la formule rend compte : de la forme de la courbe, de l'existence d'un point d'inflexion, et aussi du fait que la vitesse tend rapidement vers zéro, pour des sous-saturations de l'ordre de 1/3 (po/p = 3)

Il est à remarquer que plus on travaille à basse température plus la vitesse semble s'annuler pour des rapports $\frac{po}{p}$ grands.

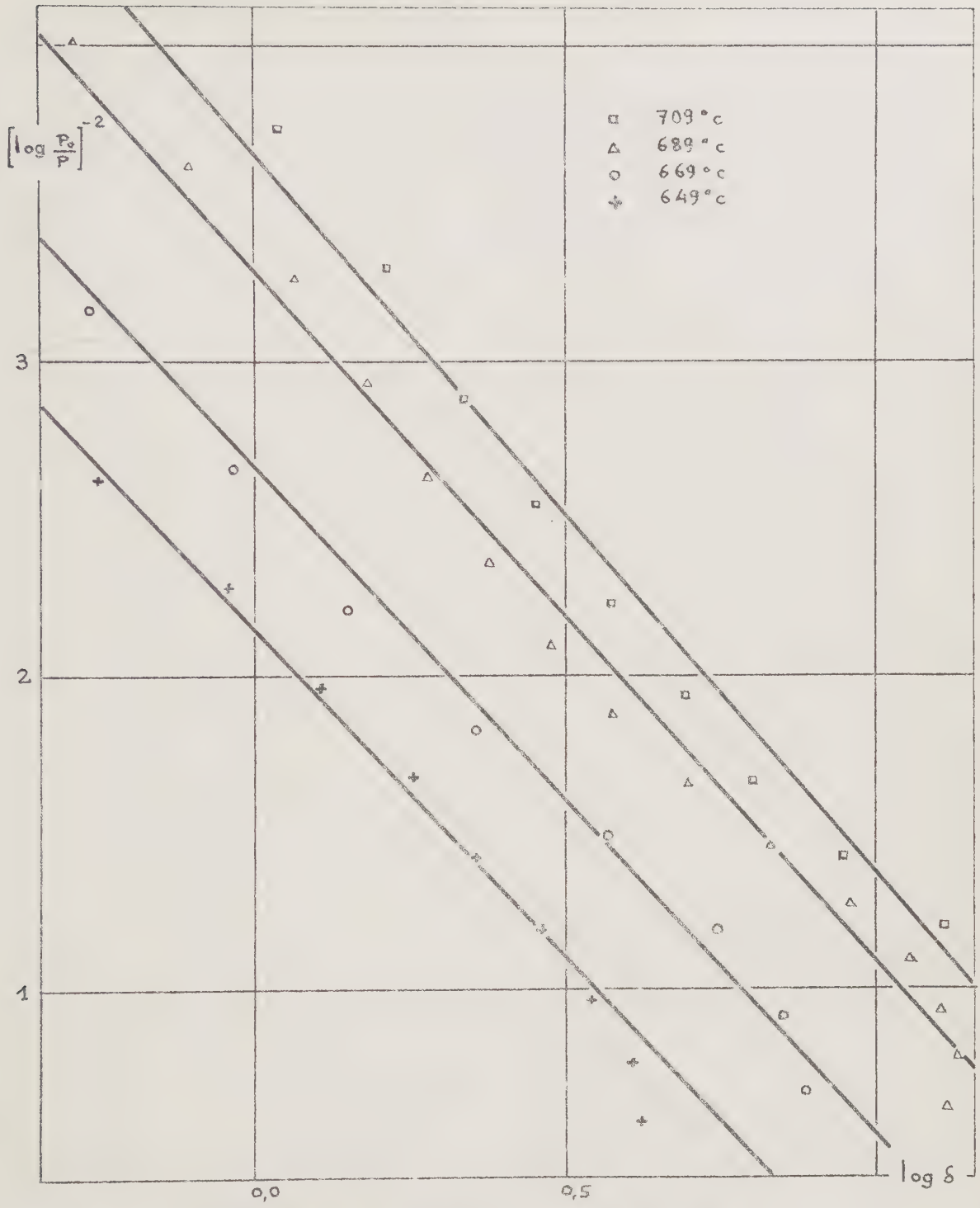

Fig. 17 Influence de la pression partielle de gaz carbonique : linéarité de $\left[\log \frac{P_0}{P}\right]^{-2}$ en fonction de $\log \delta$ à différentes températures

TABLEAU **3** VARIATION DE LA VITESSE DE DECOMPOSITION EN FONCTION DE LA PRESSION PARTIELLE

P	Po/P	log Po/P	$1/\left[\log Po/P\right]^2$	V'_o	$1-\frac{V'_o}{V_{om}}$	$\log(1-\frac{V'_o}{V_{om}})$	δ	log δ
2	16,45	1,216	0,680	5,63	0,020	- 1,699	7,81	0,893
3	10,97	1,040	0,925	5,21	0,093	- 1,032	7,11	0,852
4	8,23	0,915	1,195	4,31	0,250	- 0,602	5,54	0,744
5	6,58	0,818	1,495	3,00	0,478	- 0,321	3,68	0,566
6	5,48	0,739	1,835	1,80	0,686	- 0,1637	2,26	0,354
7	4,70	0,672	2,21	1,05	0,817	- 0,0878	1,41	0,149
8	4,11	0,614	2,66	0,63	0,891	- 0,0504	0,926	$\bar{1}$,967
9	3,66	0,563	3,16	0,34	0,941	- 0,0265	0,549	$\bar{1}$,740

Po = 0,0194 atm. d = 32,9 cm^3/mn (gaz carbonique) D = 102 l/h (azote pur et sec) θ = 669°C
Vom = 5,75 Creuset S

IV INFLUENCE DE LA MASSE SUR LA VITESSE.

Les seuls auteurs ayant étudié cette influence sont Vallet et Richer ; leurs conclusions sont les suivantes : la vitesse semble tendre vers une valeur finie lorsque m_o tend vers zéro et d'autre part V_o varie proportionnellement à m_o, cette augmentation serait due à l'accroissement de la surface latérale du tas de poudre par laquelle une plus grande quantité de chaleur pénètre dans la masse de l'échantillon.

Une étude faite avec le creuset O et pour des masses allant de 25 mg à 2600 mg nous a donné des résultats expérimentaux analogues : c'est à dire la variation de V_o avec m_o est linéaire entre 2600 mg et 500 mg (θ = 700°c environ)

$$Vo = 0,67 \cdot m_o + 1,5$$

m_o étant exprimé en g.

Puis la courbe s'infléchit vers les faibles masses et coupe l'axe des vitesses pour une valeur non nulle.

De nouveaux essais effectués avec le creuset S dans la zone comprise entre 5 mg et 150 mg (figure 18) confirment le fait que la vitesse semble tendre vers une valeur non nulle. Les mesures répétées pour différents débits montrent que les courbes gardent la même allure. On note que lorsque la masse augmente, il semble se produire un phénomène de saturation qui paraît plus accentué pour les faibles débits.

Le vitesse n'est pas proportionnelle à la masse.

Si la réaction se passe à l'interface et que l'on suppose la sphéricité des particules de carbonate de calcium, la vitesse de réaction doit être proportionnelle à la surface des grains donc à la puissance 2/3 de la masse ; ceci semble exclu étant donné que la courbe expérimentale ne passe pas par l'origine.

L'accumulation de matière dans un volume réduit peut justifier dans certains cas, le fait que la diffusion de la chaleur à travers le produit impose sa vitesse au phénomène réactionnel.

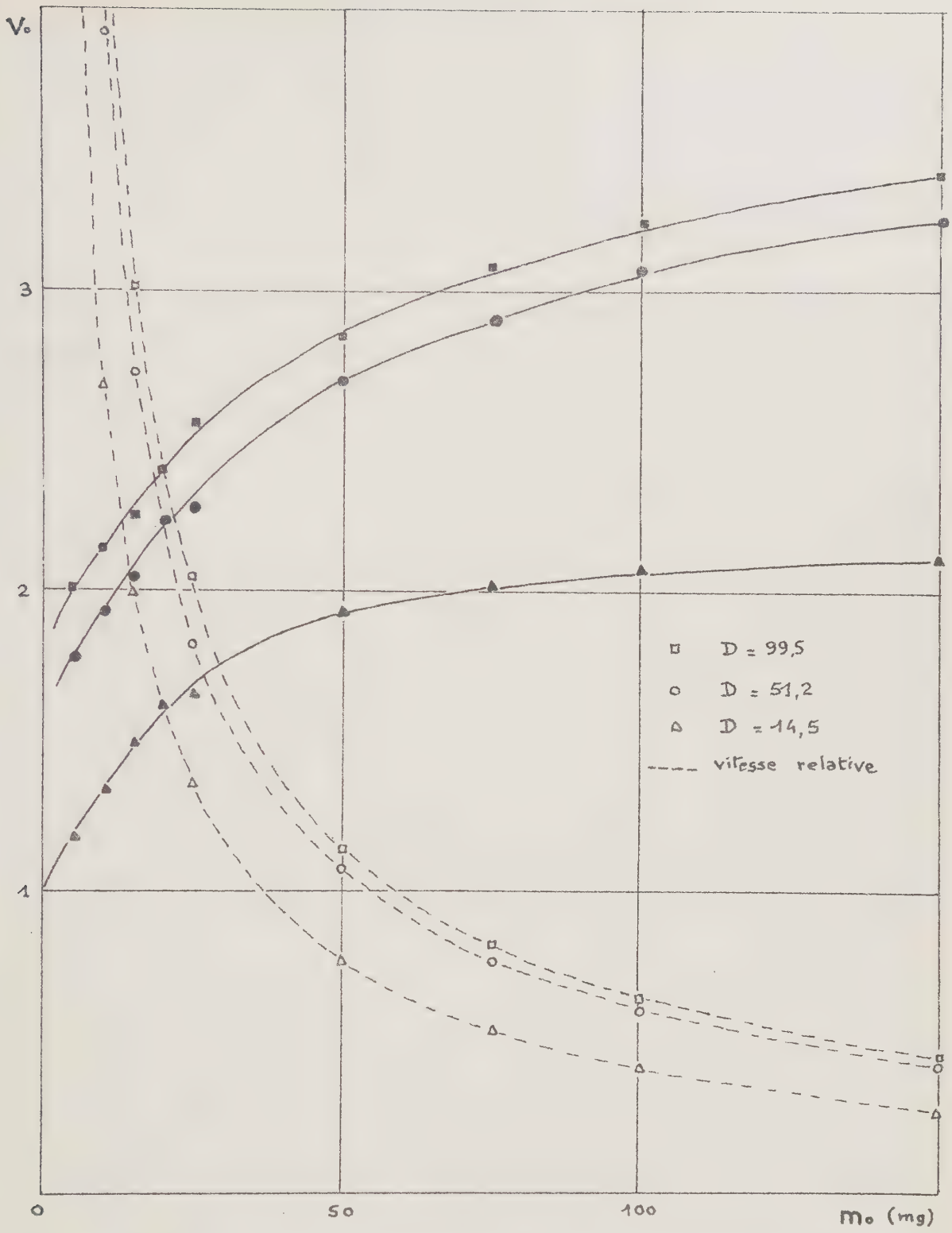

Fig. 18 Variations de la vitesse V_0 de décomposition en fonction de la masse à 642°C

Les expériences de Mauras,(22) qui opère sur un gramme de carbonate de calcium comprimé, le prouvent : la réaction observée est d'ordre zéro par rapport à la concentration en $C O_3 Ca$ de la phase solide.

Richer (24) en travaillant avec un creuset ordinaire, accumule la masse de produit dans un volume restreint.

Comme nous avons opéré sur des masses relativement faibles, sur une grande surface donc en couche mince, les échanges d'énergie sont facilités au maximum ; de plus nos essais ont été effectués à des températures faibles 642°c au lieu de 777°c, 825°c, et 850°c pour d'autres auteurs, de sorte que la quantité de calories absorbée par unité de temps est moindre. Les phénomènes de diffusion thermique sont ainsi réduits au minimum.

D'autre part, nous avons vu l'importance considérable de la pression partielle de $C O_2$; il ressort de là que, plus on accumule de produit dans un même volume, plus la pression partielle a tendance à augmenter, car la probabilité de réaction augmente avec la masse et dans une moindre proportion du fait de la diffusion moins aisée. A cette augmentation de pression partielle correspond une diminution de la vitesse, de sorte qu'il semble se produire un phénomène de saturation.

Les courbes représentant la vitesse relative (ramenée à 20 mg) montrent la diminution de la vitesse en fonction de la masse (fig. 18)

V INFLUENCE DE LA TEMPERATURE . ENERGIE D'ACTIVATION

Comme tous les autres auteurs, nous avons pu constater que la réaction de décomposition suit parfaitement la loi d'Arrhénius de la forme

$$Vo = Z \; e^{-\frac{E}{R\Theta}}$$

En passant aux logarithmes nous obtenons

$$\text{Log } Vo = \log Z - \frac{E}{2{,}3\ R\Theta}$$

Si l'on représente Log Vo en fonction de l'inverse de la température absolue Θ^{-1}, on obtient une droite dont la pente q a pour valeur

$$q = \frac{E}{2{,}3\ R}$$

d'où l'on tire la valeur de E

$$E = 2{,}3\ R.\ q = 4{,}575.q$$

Nos premières mesures ont été effectuées avec le creuset O (fig. 3) et un courant ascendant d'air atmosphérique (D = 30 l/h). L'énergie d'activation ainsi mesurée est de 40480 calories par môle.

Si on utilise le creuset S (fig.4) avec un courant d'air atmosphérique ascendant (D = 99,5), la mesure de l'énergie d'activation donne E = 51.240 calories par môle.

Le graphique, log Vo en fonction de Θ^{-1}, montre que les points expérimentaux s'écartent de la droite théorique pour les températures les plus faibles (fig.20) (voir les deux courbes dont le symbole de représentation est un triangle ; Vo est multipliée par 3,163 pour la courbe de droite, par 10 pour la courbe de gauche.)

Cette particularité apparemment inexplicable a pu être éclaircie à l'aide des tentatives de mesure d'énergie d'activation lorsqu'existe une pression partielle de gaz carbonique.

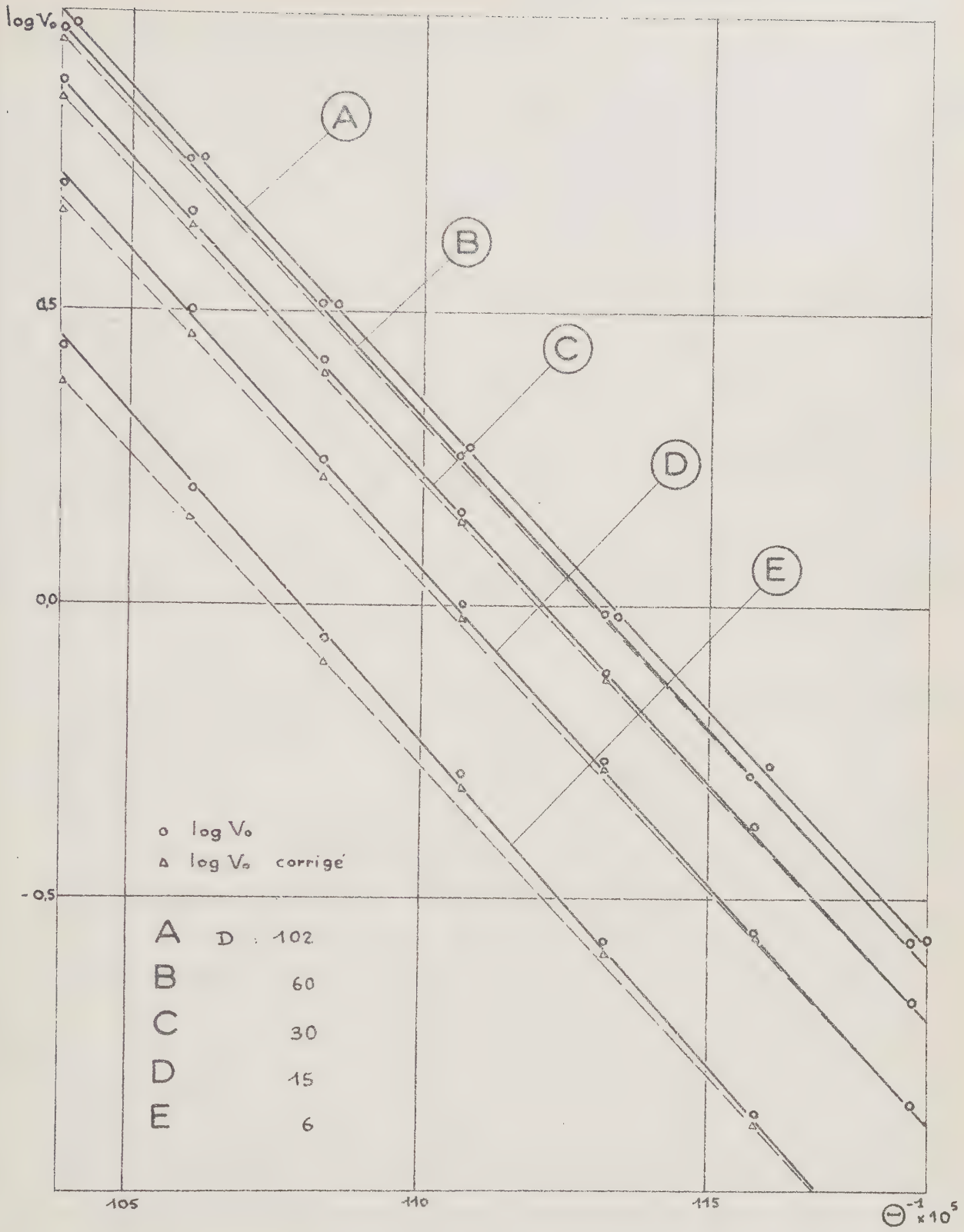

Fig. 19 Influence du débit sur l'énergie d'activation

En traçant log Vo en fonction de Θ^{-1}, on obtient le faisceau de courbes de la figure 20 ; on constate effectivement que, pour les températures les plus faibles, les points s'écartent de la droite thérorique et ceci d'autant plus que la pression partielle de gaz carbonique est plus élevée. Les courbes mumérotées de 1 à 6 ont été obtenues pour D = 102 l/h et des débits d de gaz carbonique de 1 à 6 cm^3/mn.

Si l'on veut définir une énergie d'activation, pour une pression partielle déterminée, on doit la mesurer par la pente de la tangente à la courbe. Lorsque la température atteint une valeur telle que la pression partielle d'équilibre correspondante à cette température est égale à la pression à laquelle sont faites les mesures, l'énergie d'activation devient infinie. Pour d = 0 la vitesse de réaction suit bien la loi d'Arrhénius.

On comprend maintenant pourquoi, on observe un effet similaire, en utilisant un courant d'air atmosphérique dans lequel existe un certain pourcentage de gaz carbonique.

La mise en oeuvre du creuset S et d'un courant descendant d'azote pur et sec montre que les pentes des droites

$$\log Vo = \log Z - \eta \Theta^{-1}$$

croissent avec le débit ; ce n'est qu'une apparence ; en réalité, moyennant certaines corrections, on prouve que la pente est, aux erreurs expérimentales près, indépendante du débit.

Nous devons effectivement tenir compte du fait qu'entre les débits et les températures existe la relation

$$\frac{D}{Do} = \frac{\Theta}{\Theta_o}$$

d'où $$\Delta D = (D - Do) = \left(\frac{\Theta}{\Theta_o} - 1\right) Do$$

Prenons pour Do le débit à 570°c ; les corrections de débit en fonction de la température seront calculées à partir du tableau ci-dessous

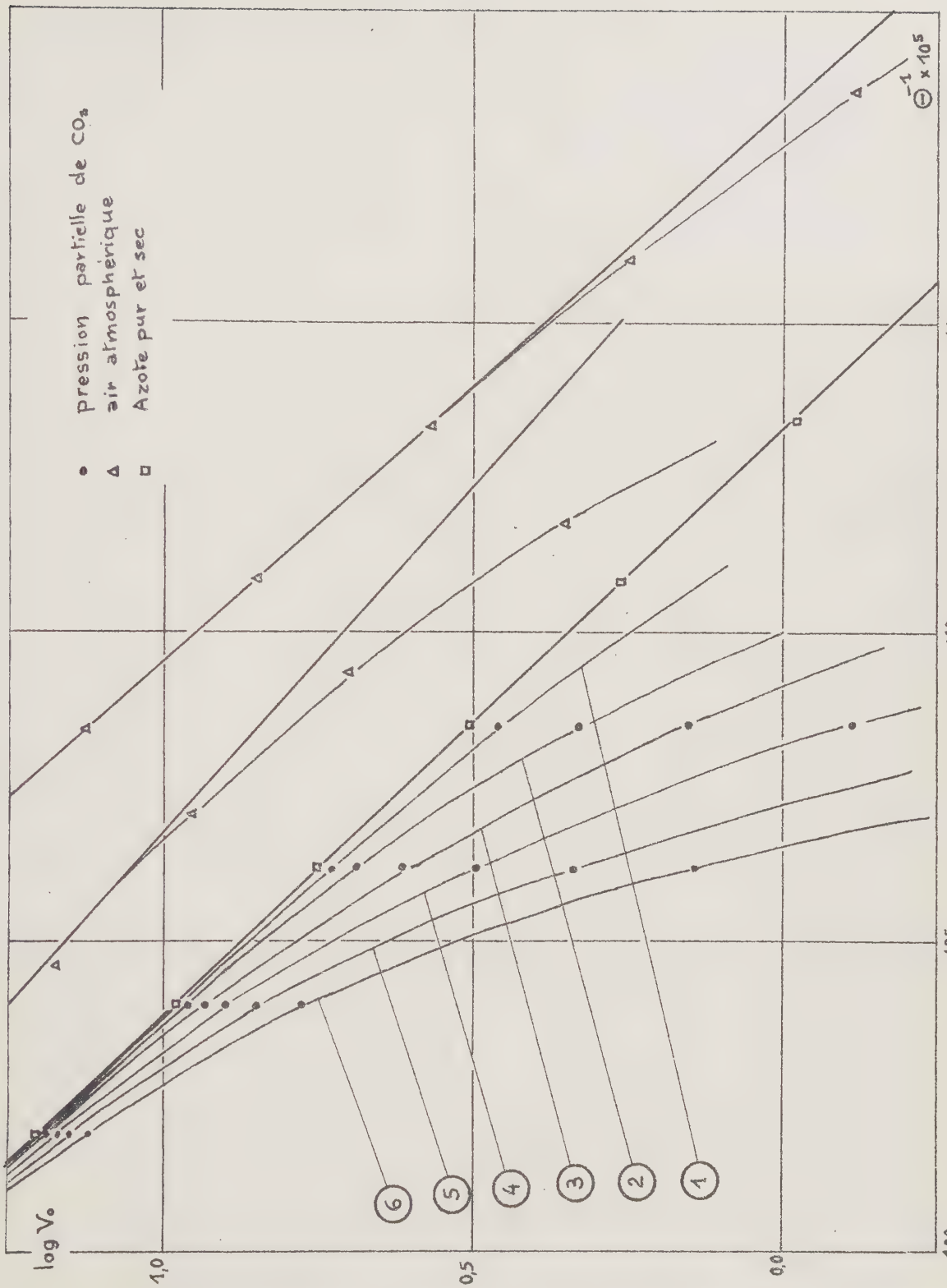

Fig. 20 Influence de la pression partielle de gaz carbonique sur la variation de log V_0 en fonction de Θ^{-1}

TABLEAU I

θ °c	570	590	610	630	650	670	690
$\frac{\Delta D}{D}$	0,000	0,024	0,048	0,071	0,095	0,118	0,142

La vitesse obéissant à la loi $Vo = Vom\ (1 - e^{-AD})$, nous avons

$$\frac{1}{\Delta D} \cdot \frac{\Delta Vo}{Vo} = \frac{A\ e^{-AD}}{1 - e^{-AD}}$$

Ainsi, pour les différents débits utilisés, tous calculs faits, les corrections seront données pour A = 0,0465 par le tableau suivant :

TABLEAU II

D(l/h)	6	15	30	60	102
$\frac{1}{\Delta D} \frac{\Delta Vo}{Vo}$	0,144	0,046	0,0153	0,00304	0,000406

Pour chaque vitesse Vo(mesurée à la température θ et pour un débit D), à l'aide des tableaux I et II, il est possible de calculer la correction ΔVo.

Sur la figure 19, nous avons tracé (en traits interrompus) les droites dont les pentes servent à calculer l'énergie d'activation réelle E_r. Dans le tableau qui suit figurent l'énergie d'activation réelle E_r et l'énergie d'activation apparente E_a

D(l/h)	E_a(cal/mole)	E_r(cal/mole)
6	50.600	48.700
15	49.200	47.900
30	48.600	47.800
60	48.500	47.800
102	48.300	48.300

On voit que l'on peut admettre la constance de l'énergie d'activation en fonction du débit. En faisant la moyenne des valeurs, on trouve E = 48 100 cal/mole

L'énergie d'activation varie avec le mode opératoire. Nous avons poursuivi nos essais avec des creusets de diverses formes, pour un débit D = 102 l/h, nos résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Essai	Creuset	fig	Energie d'activation
1	H	5	45.000
2	M	"	44.900
3	B	"	44.300
4	P	6	37.200
5	P+sable	"	36.200

Pour ces différents creusets, nous donnons log Vo en fonction de Θ^{-1} (fig.21). Dans le dernier essai, précisons que les 150 mg de carbonate de calcium sont disposés dans le creuset de porcelaine P et recouverts de 1 g de sable de Fontainebleau.

L'étude bibliographique de l'énergie d'activation de la réaction de décomposition du carbonate de calcium met en relief la discordance entre les différentes valeurs proposées. Sur la figure 22, nous donnons les résultats de quelques auteurs et le domaine de température dans lequel ils ont effectué leurs mesures. Sur cette même figure, nos résultats sont donnés en traits interrrompus.

Huttig et Kappel	HK (18)
Gresly	G (15)
Slonim	S (26)
Britton,Gregg et Winsor	BGW(3)
Vallet et Richer	VR (30)
Splichal,Skramovsky et Goll	SSG(28)
Mauras	M (22)

Les domaines de température se chevauchent suffisamment pour que nous puissions exclure une influence de la température, nos mesures le confirment.

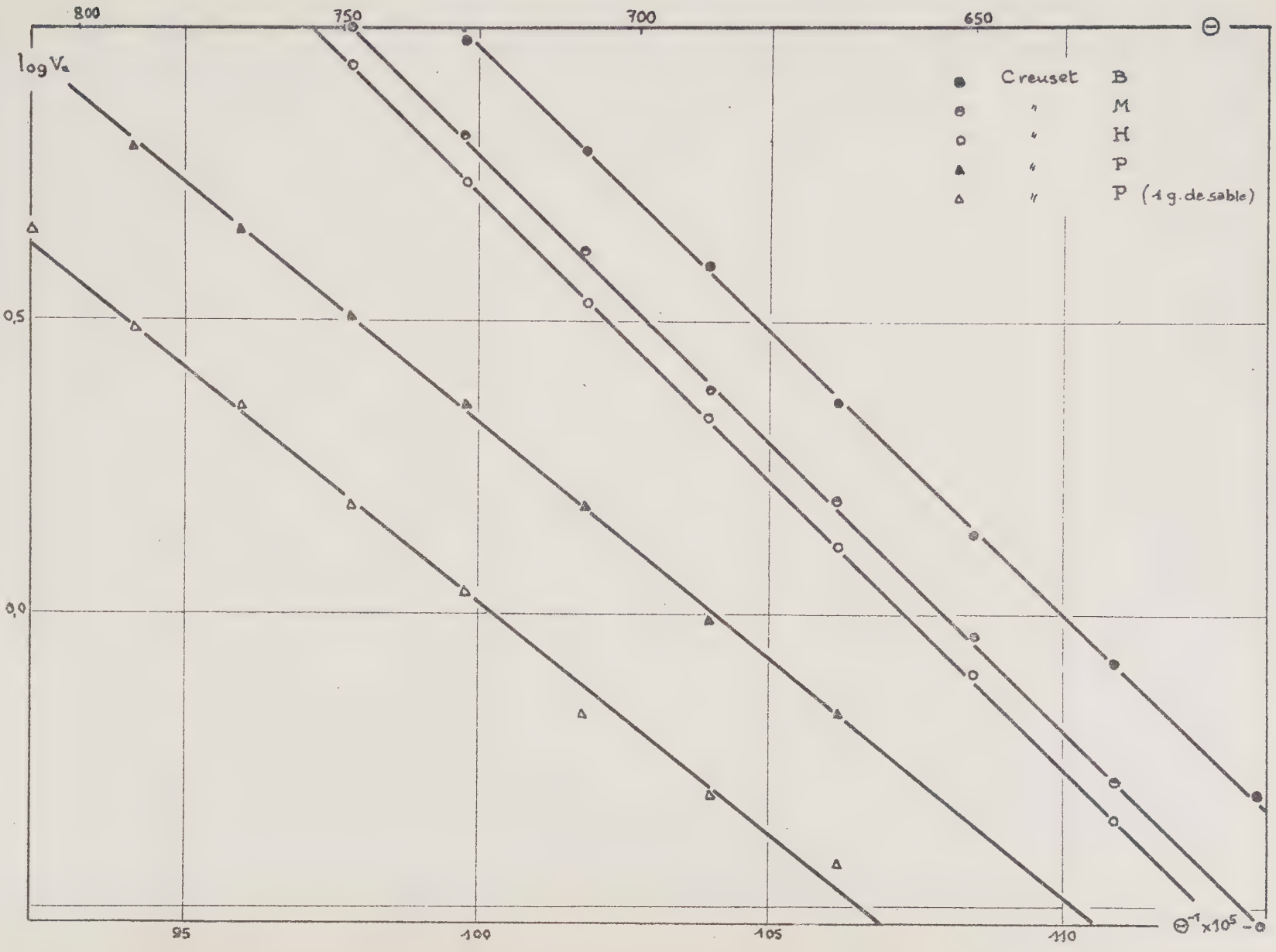

Fig. 21 Variations de log V_o en fonction de Θ^{-1}

Il est intéressant de constater que lorsque l'on porte le logarithme du terme pré-exponentiel Z en fonction de E, on obtient expérimentalement une droite (fig.23)

$$\log Z = \rho E + cte$$

La pente de la droite donne la valeur de ρ ; on trouve ainsi $\rho = 3{,}166\ 10^{-4}$ et cte = 13,68 d'où

$$\log Z = 3{,}166.10^{-4} E + 13{,}68$$

On remarque ainsi (fig19) que les points sont placés sur cette droite dans un ordre qui correspond à une diminution de la surface active (du creuset S au creuset P)

En portant Log Z dans l'expression du Log Vo nous avons

$$\text{Log } Vo = 2{,}3 \rho E - \frac{E}{R\Theta} + cte$$

d'où

$$Vo = \nu\ e^{-\left[\frac{1}{R\Theta} - 2{,}3\rho\right] E}$$

avec $\rho = 3{,}166\ 10^{-4}$ et $\nu = 4{,}79\ 10^{13}$

Lorsque le coefficient de E est nul, la vitesse de réaction est la même quelle que soit E, il est alors possible de définir une température isocinétique Θ_i

$$\Theta_i = \frac{1}{2{,}3\ R\rho} = \frac{1}{2{,}3 \times 1{,}98 \times 3{,}166\ 10^{-4}} = 694°\ K$$

soit $\theta_i = 421°c$

Une telle relation n'est pas particulière au carbonate de calcium ; elle a déjà été constatée pour d'autres réactions, notamment par E. Cremer (9) et F.H. Constable (7) ; ils proposent pour expliquer une telle loi, une distribution des centres actifs à la surface suivant une répartition de Gauss ou de Boltzmann.

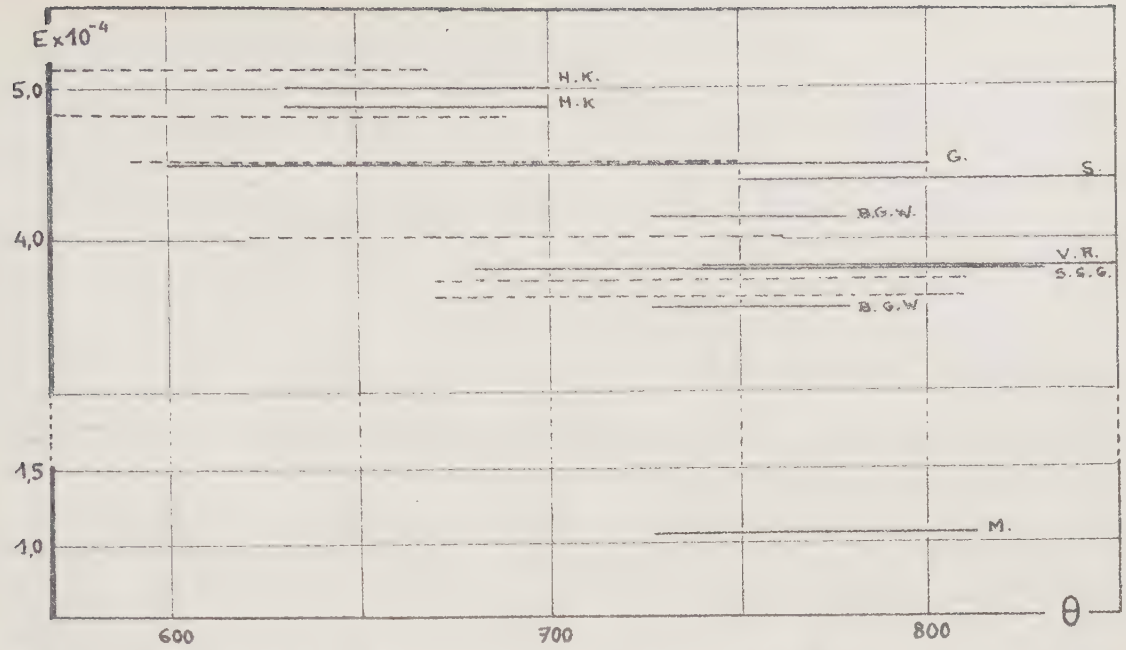

Fig. 22 Energie d'activation et domaine de température

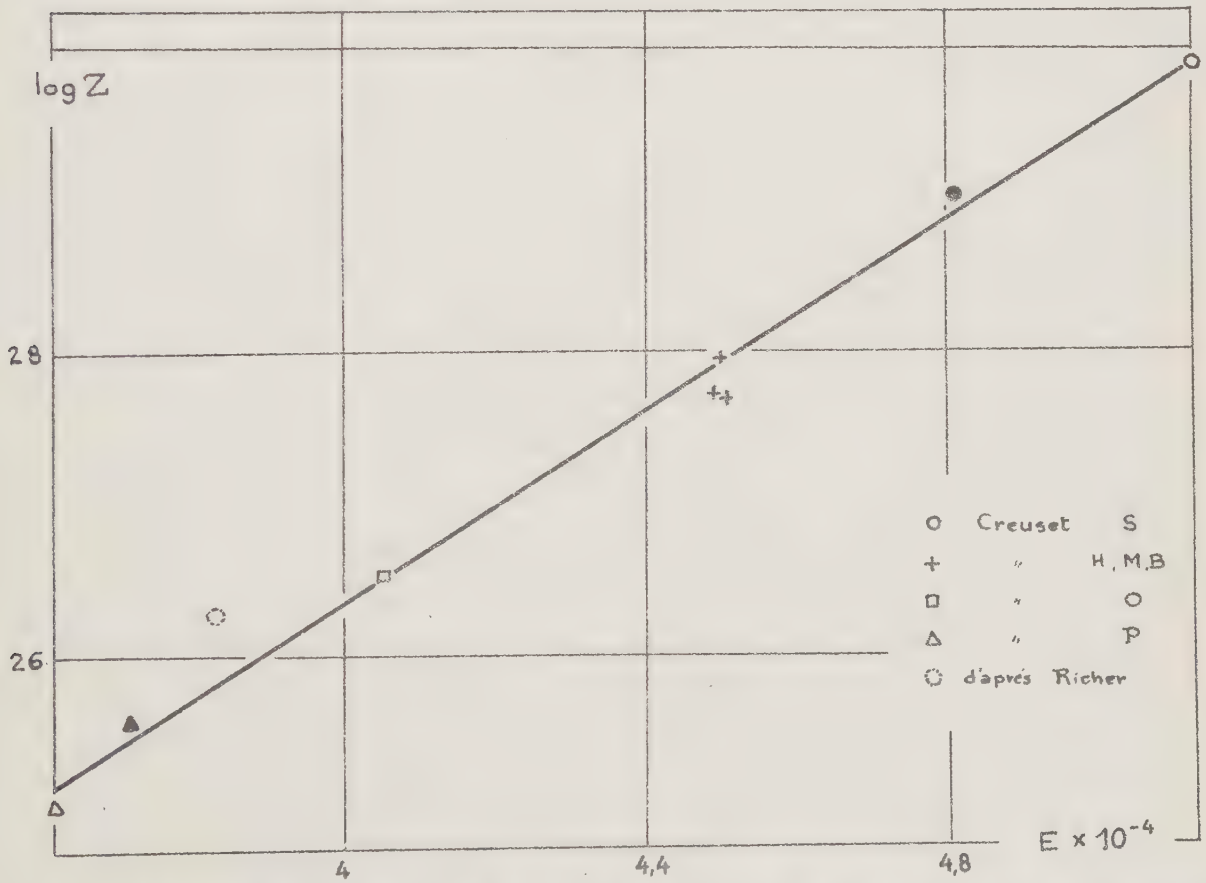

Fig. 23 Variations de log Z en fonction de l'énergie d'activation

VI EVOLUTION DE LA REACTION EN FONCTION DU TEMPS

Les conclusions des autres auteurs sur la cinétique formelle de la réaction de décomposition du carbonate de calcium sont très variées.

Selon G.F.Hüttig et H.Kappel (18), la décomposition des molécules qui se trouvent à la surface, se déroule suivant une réaction du premier ordre, alors que les molécules au coeur de la masse se décomposent suivant une réaction d'ordre nul. Ce dernier point est justifié par un flux de calories, indépendant du temps ; ils ont en effet, opéré sur une masse de 1,800 g.

Les recherches de H.T.S.Britton, S.J.Gregg et G.W.Winsor (3) les ont conduits à la loi suivante

$$(W/W_o)^n = - k\ t + a$$

valable sous vide, ou W/W_o est la fraction non décomposée, k, a, et n des constantes. La valeur de 1 - n passe de 0,74 à 0,72 lorsqu'ils opèrent sur des cristaux de calcite, ou sur un produit pulvérulent (masse = 500 mg)

Slonim (26), opérant sur une masse indéterminée, trouve une loi du premier ordre.

Vallet et Richer (29) constatent que la réaction n'a pas d'ordre déterminé, l'ordre varie entre 0,20 et 0,53 et parfois des ordres négatifs sont observés.

Dans les même ordre d'idée que Hüttig, Mauras (22), travaillant sur une masse de 1 g de carbonate comprimé, montre que la réaction est d'ordre zéro par rapport à la concentration (sous vide).

E. Cremer et W. Nitsch (8) opérant sur 150 mg, trouvent une réaction d'ordre 2/3, ce qui serait la preuve d'une réaction de surface.

Splichal (28) sur 300,2 mg, trouve aussi un ordre égal à $-\frac{2}{3}$.

Spencer et Topley (27) proposent l'équation suivante, pour un

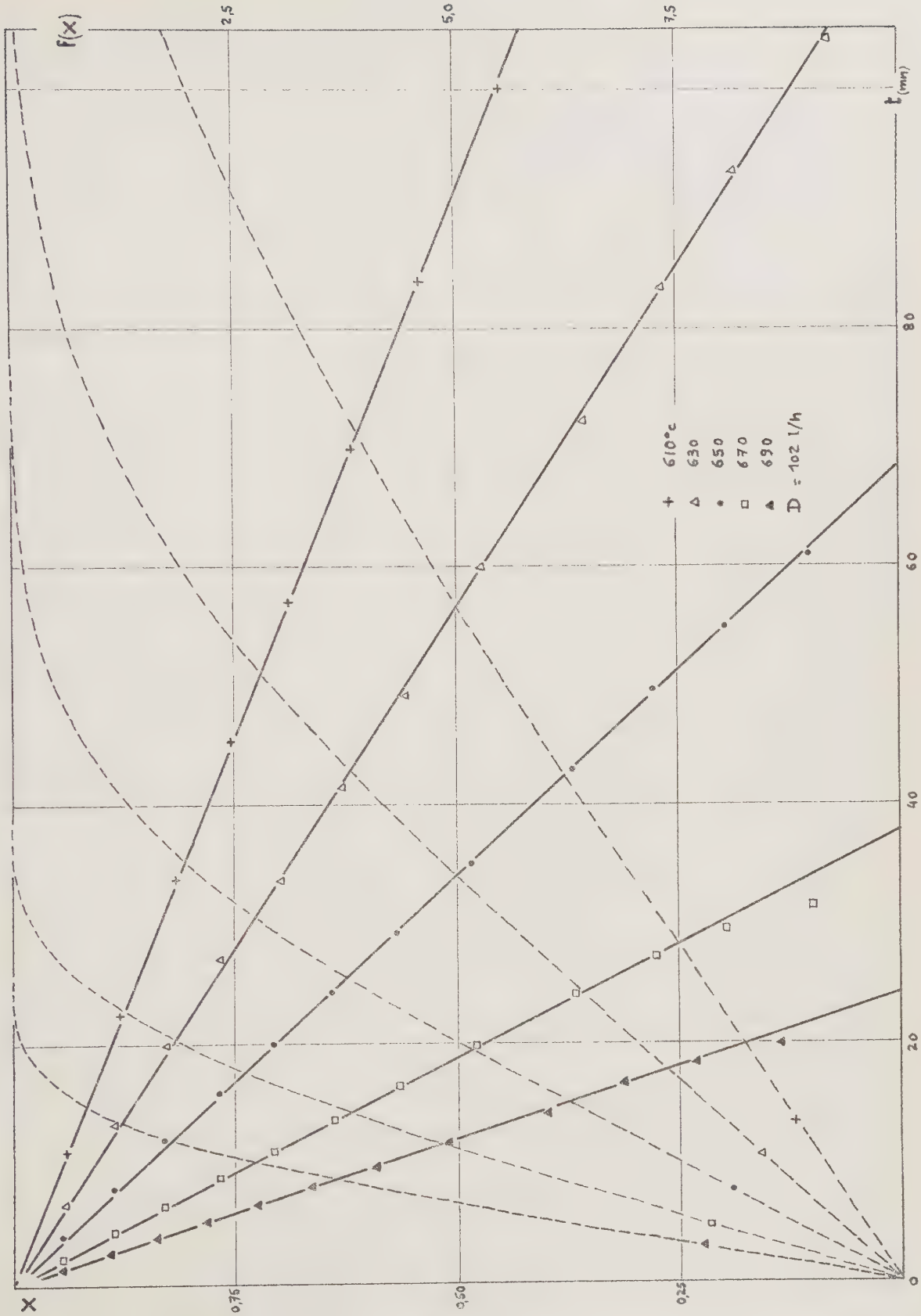

Fig. 24 Evolution de la réaction en fonction du temps.

cristal : $k\,t = 1 - \sqrt[3]{1-\alpha}$

α étant la fraction décomposée et k une constante

Hormis l'ordre 2/3 qui peut s'expliquer par des considèrations théoriques simples et l'ordre 1 qui est le plus probable, les autres ordres ne semblent pas justifiés.

Nous admettrons que la réaction théorique, lorsque la pression partielle est nulle, est d'ordre 1, ou plutôt que les réactions de décomposition et de recombinaison sont d'ordre 1.

Quel que soit le débit, au fur et à mesure que le phènomène se développe, la vitesse apparente diminue de sorte que la pression partielle, créée par la réaction, diminue et nous nous trouvons dans une zone de pressions partielles où nous sommes réduits à faire des hypothèses ; c'est ainsi que si l'on considère les courbes A' et B' de la figure 24 bis et que l'on mène les tangentes inflexionnelles à ces courbes, on constate qu'elles se coupent sur l'axe des vitesses au point R ; en effet, il est logique de supposer que, pour une pression partielle nulle, la vitesse est indépendante de D.

Nous assimilerons donc le début des courbes aux tangentes, la vitesse suit alors une loi linéaire en fonction de la pression partielle dans la zone qui nous intéresse.

L'équation de réaction s'écrit :

$$Ca\,C\,O_3 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} C\,O_2 + Ca\,O$$

Si on appelle x la fraction décomposée, la vitesse de la réaction (1) est de la forme

$$V_1 = k_1\,(1 - x)\,(P_\varepsilon - P_i)$$

P_i pression partielle créée par la réaction

P_ε pouvant être définie comme une pression d'équilibre cinétique.

La réaction (2) a pour vitesse

$$V_2 = k_2\,P_i\,x$$

k_1 et k_2 sont des constantes.

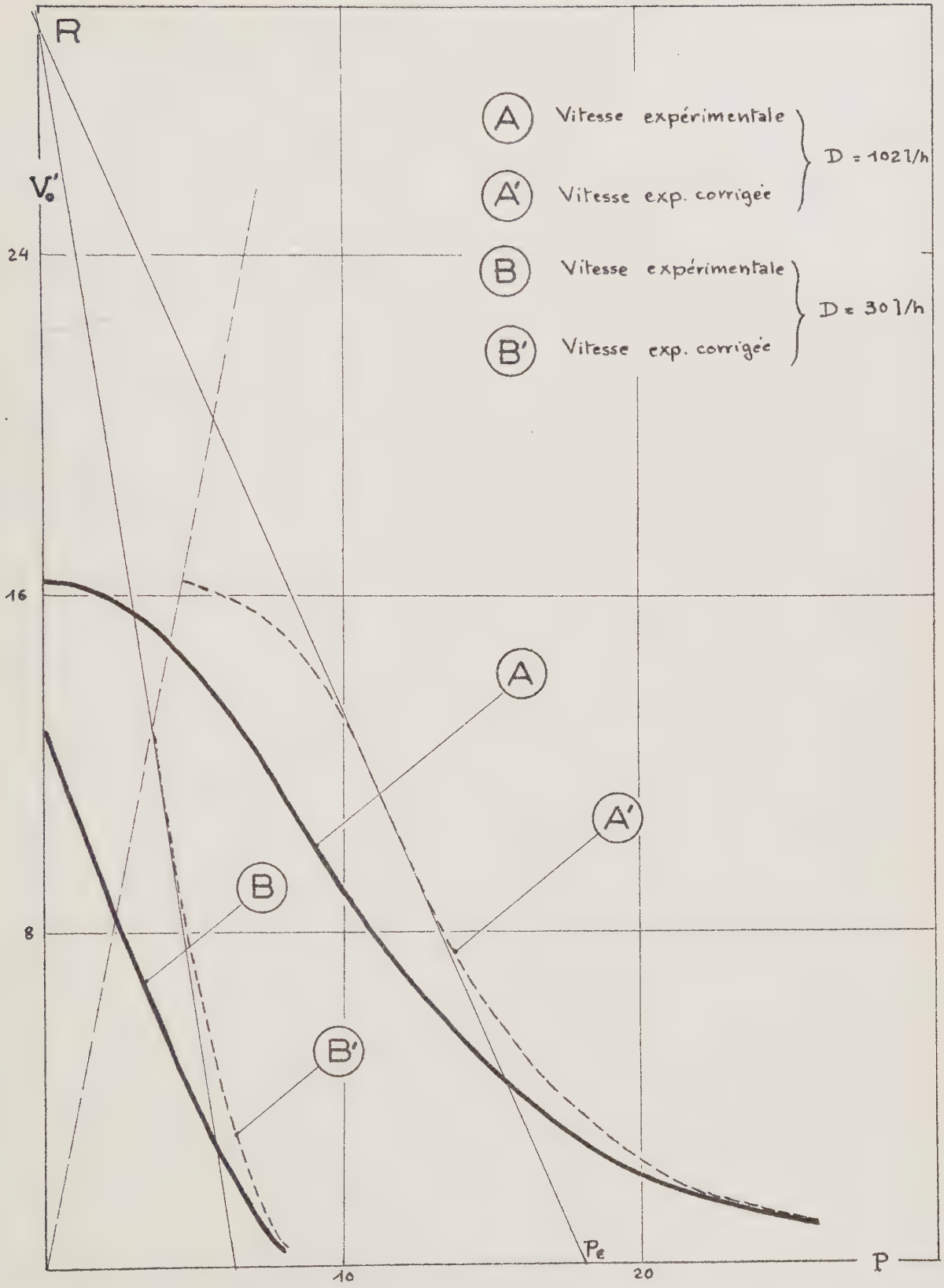

Fig. 24 bis Extrapolation graphique .

La vitesse de réaction observée est donc :

$$\frac{dx}{dt} = V_1 - V_2$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(1 - x)\ (P_\varepsilon - P_i) - k_2\ P_i\ x \qquad (1)$$

P_i peut, en première approximation, être supposée proportionnelle à $\frac{dx}{dt}$, de sorte que nous avons $P_i = \lambda \cdot \frac{dx}{dt}$ et en reportant dans l'équation (1)

$$\frac{dx}{dt} = k_1(1-x)\ (P_\varepsilon - \lambda \frac{dx}{dt}) - k_2\ x\ \lambda\ \frac{dx}{dt}$$

ce qui s'écrit encore :

$$\left[\ 1 + k_1\ \lambda\ (1-x) + k_2\ \lambda\ x\ \right] dx = k_1\ P_\varepsilon\ .\ (1-x)\ dt$$

$$\left[\ \frac{1}{1-x} + k_1\ \lambda + k_2\ \lambda\ \frac{x}{1-x}\ \right] dx = k_1\ P_\varepsilon\ .\ dt$$

dont l'intégration conduit à :

$$\lambda(k_1 - k_2)x - (1 + k_2\lambda)\mathrm{Log}(1-x) = k_1\ P_\varepsilon\ t + \mathrm{Cte}$$

or pour $t=0$ $\quad x = 0$ d'où $\mathrm{Cte} = 0$

L'équation se met sous la forme :

$$\alpha\ x - \mathrm{Log}\ (1-x) = \beta\ t \qquad (2)$$

en posant $\alpha = \lambda \frac{k_1 - k_2}{1 + k_2\lambda}$ $\qquad$ $\beta = \frac{k_1\ P_\varepsilon}{1 + k_2\lambda}$

L'expression de la vitesse s'écrit alors :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\beta\ (1-x)}{1 + \alpha\ (1-x)}$$

et la vitesse initiale

$$\left[\frac{dx}{dt}\right]_{t=0} = \frac{\beta}{1 + \alpha}$$

TABLEAU 4 EVOLUTION DE LA REACTION DANS LE TEMPS

x	4,45 x	1 - x	-2,3 log (1-x)	f(x)	t(mn)
0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,00
0,100	0,445	0,900	0,105	0,550	2,04 x 6
0,200	0,890	0,800	0,223	1,113	4,05 "
0,300	1,335	0,700	0,356	1,691	6,00 "
0,400	1,780	0,600	0,510	2,290	7,95 "
0,500	2,225	0,500	0,693	2,918	10,00 "
0,600	2,670	0,400	0,915	3,585	12,20 "
0,700	3,115	0,300	1,203	4,318	14,60 "
0,800	3,560	0,200	1,608	5,168	17,45 "
0,900	4,005	0,100	2,300	6,305	21,45 "
0,950	4,228	0,050	2,992	7,220	24,85 "
0,975	4,339	0,025	3,685	8,024	27,55 "
0,990	4,405	0,010	4,600	9,005	30,50 "
1,000	4,450	0,000	$+\infty$	$+\infty$	$+\infty$ "

Courant Azote pur et sec . Creuset S θ = 650°C m_o = 150 mg D = 102 l/h α = 4,45

Pour tester l'équation (2), nous faisons abstraction de la période d'induction dont l'effet ne se fait plus sentir pour $x > 0,1$. On trace la tangente à la courbe dont la pente est maximum et l'on prend, comme origine des temps, le point où cette tangente coupe l'axe des temps On prend deux valeurs de x (l'une comprise entre 0,5 et 0,6, l'autre comprise entre 0,9 et 1) et les valeurs correspondantes de t ; le système d'équations obtenu permet de calculer α et éventuellement β .

On vérifie l'accord entre l'expérience et la théorie, en traçant sur un graphique les valeurs de

$$f(x) = \alpha x - \text{Log}\,(1 - x)$$

en fonction de t ; dans une telle représentation, on doit obtenir une droite passant par l'origine,ce que l'on vérifie parfaitement. A titre d'exemple, nous donnons, en figure 24, quelques courbes obtenues à différentes températures, et les droites correspondant à chacune des courbes. On voit que la concordance est parfaite. Les exemples donnés ont été pris, au hasard, sur un ensemble de 60 courbes ; pour un instant donné t l'écart Δx entre les degrés d'avancement théorique et expérimental est de l'ordre de 0,5 % et ne dépasse jamais 1 % même dans la zone $0,9 < x < 1$.

Pour les cinq courbes de la figure 24, les valeurs de α calculées étaient de 4,85 4,59 4,45 4,48 4,1 , pour θ variant de 610°c à 690°c.

Le tableau (4) page 45 montre la manière dont sont effectués les calculs pour une expérience menée à 650°c avec D = 102 l/h (α étant évalué à 4,45).

Nous avons étudié la variation de α en fonction de différentes variables, notamment la température et le débit.

Pour une même température, α varie dans d'assez larges limites; en faisant la moyenne de cinq valeurs de α , on peut escompter avoir une précision de 5 %. Nous attribuons cette difficulté de reproduction des résultats à la préparation du creuset ; d'une expérience à l'autre la disposition du carbonate dans le creuset peut varier légèrement ; il y a modification d'un facteur stérique impossible à expliciter dans l'expression du coefficient de couplage λ . Sa variation est à l'origine de celle de α . Nous représentons (figure 25) les variations de α en fonction de θ

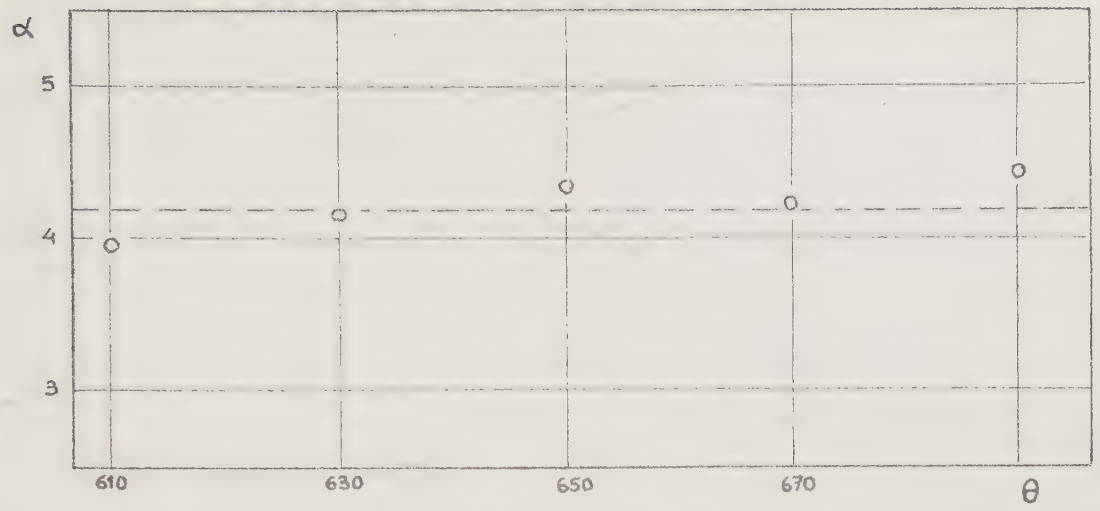

Fig. 25 Variations de α en fonction de la température.

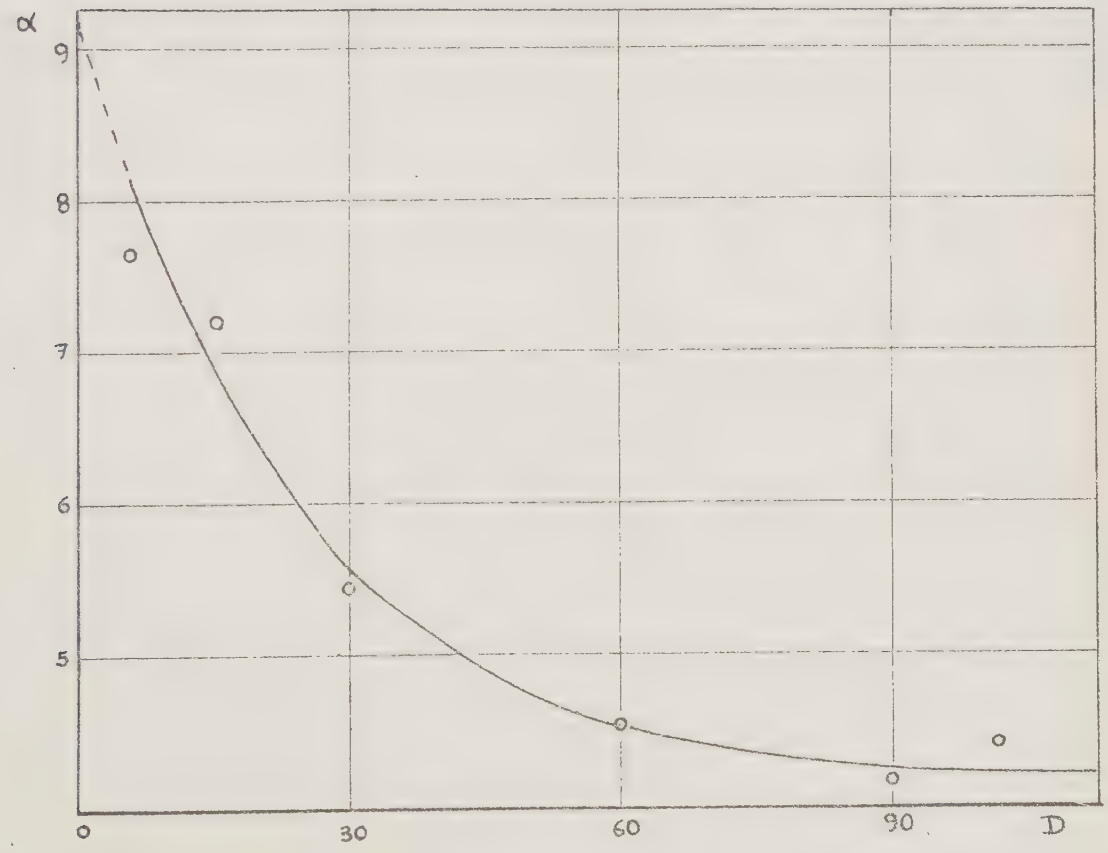

Fig. 26 Variations de α en fonction du débit D.

pour D = 102 l/h ; on peut ainsi constater que α est sensiblement constant. Cette constance de α sera mise à profit ultérieurement.

Les mesures de α pour une température fixe et différents débits amènent à conclure que α décroît lorsque D croît et semble tendre vers une limite lorsque D tend vers l'infini.

Pour un débit nul, nous extrapolons graphiquement la valeur de α = 9,2 (figure 26)

Nous avons appliqué à une des expériences de Kurt Gresly notre formule (2). Ainsi à 700°c, pour D = 134,4 l/h, et pour 1200 g de carbonate en grain de 0,15 mm, on trouve α = 77,9. La valeur élevée de α semble due à l'emploi d'une masse énorme de carbonate ; le CO_2 freine la réaction, d'où l'importance du terme linéaire.

L'étude en fonction de la masse donne des résultats difficilement reproductibles, surtout pour les faibles masses ; la précision varie entre 15 % et 25 %. Toutefois, il semblerait que, lorsque la masse diminue, α décroisse, passe par un minimum, puis augmente pour les faibles masses.

VII - EVOLUTION DE LA REACTION EN TEMPERATURE LINEAIREMENT CROISSANTE.

L'étude de cette réaction en température linéairement croissante fut conduite par plusieurs auteurs Mauras (22), Schwob (25) et aussi par Richer (24) dont les travaux sont très importants. A notre connaissance, aucun de ces auteurs ne s'est attaché à expliciter le phénomène.

L'étude de la réaction en température linéairement croissante a nécessité, tout d'abord, la connaissance de la différence de température $\Delta\theta$ entre le couple de mesure et le creuset, lorsque la température s'élève suivant un programme que fixe un tambour à gabarit. Un montage analogue à celui décrit dans le chapitre II nous a permis de mesurer la variation de $\Delta\theta$ en fonction du temps ou de la température. Nous avons procédé à plusieurs essais, pour des montées en températures différentes, des débits de 0 et 102 l/h et ceci pour les deux systèmes de contrôle de l'atmosphère.

Le four est mis en équilibre de température à 100°c, puis l'on met en marche le mécanisme d'horlogerie assurant la montée en température. En réalité, la montée en température n'est pas absolument linéaire entre 100°c et 900°c ; toutefois, sur un domaine de température de l'ordre de 200°c, entre 400°c et 900°c, la variation de θ proportionnellement au temps est satisfaisante. Nous donnons sur la figure 30 les courbes relatives au dispositif préchauffeur, et sur la figure 29, à titre de comparaison celles relatives à la cloche en silice livrée par le constructeur. On voit que, dans le domaine de température où la réaction de décomposition du carbonate a lieu, nous pouvons admettre que la correction est une fonction linéaire de la température du couple de mesure.

Ceci dit, nous avons enregistré les courbes (masse-température) avec le dispositif préchauffeur et le creuset S. Les résultats ainsi obtenus sont présentés sur les figures 27 et 28.

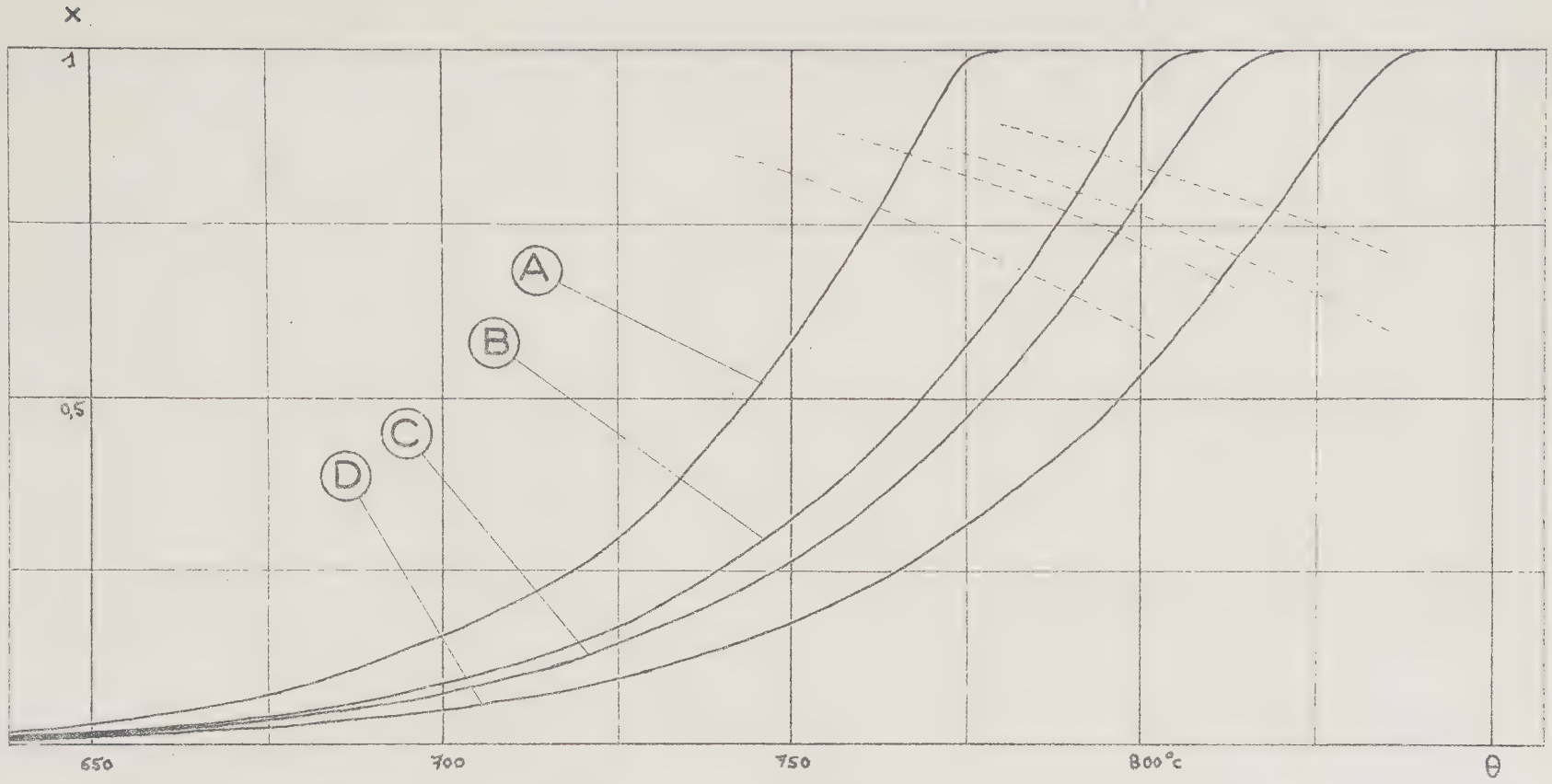

Fig. 27 Pyrolyse à température linéairement croissante sans renouvellement de l'atmosphère (D = 0)

A 51 °/h

B 103

C 156 °/h

D 304

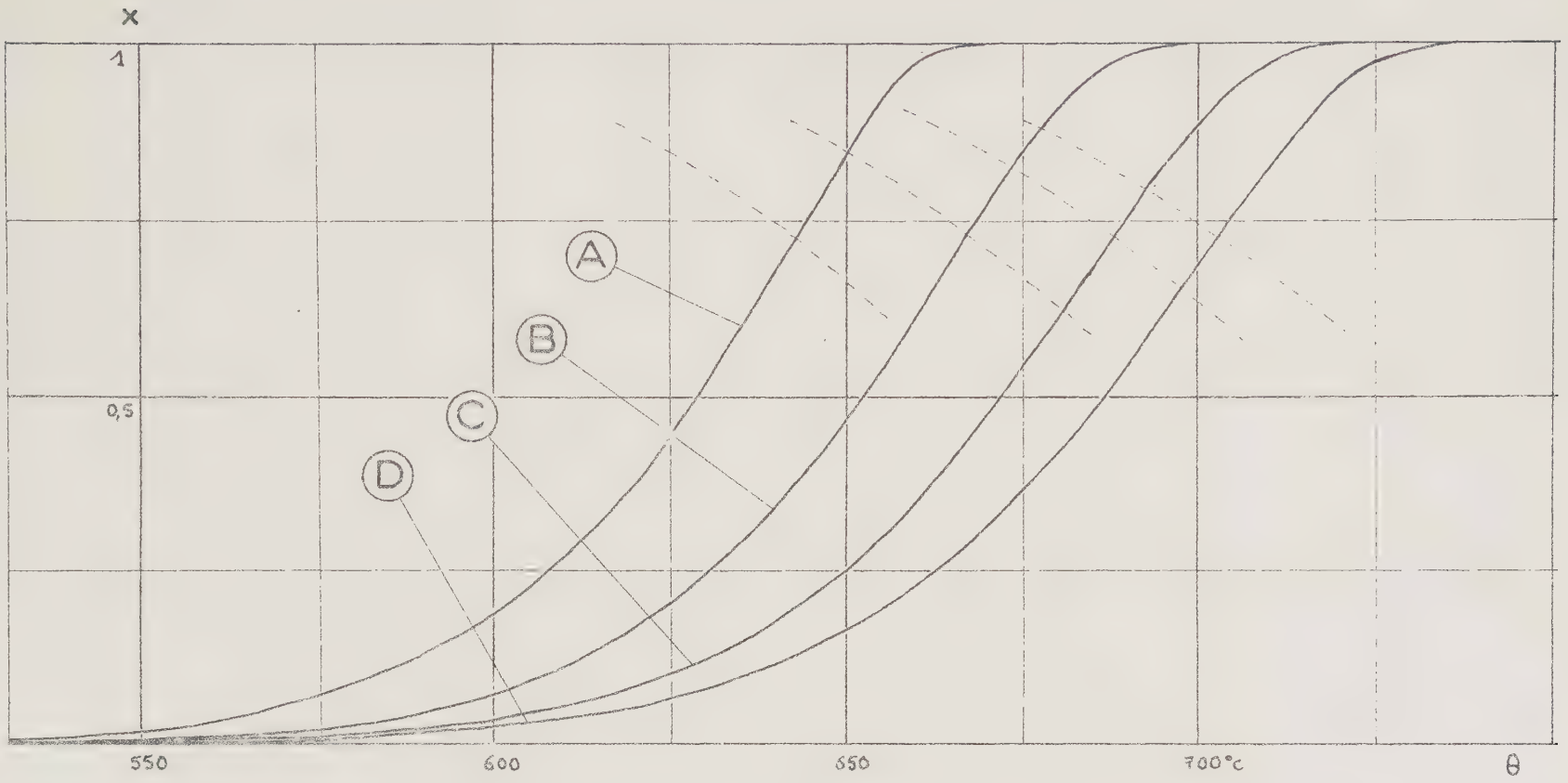

Fig. 28 Pyrolyse à température linéairement croissante avec renouvellement de l'atmosphère (D = 102)

A	52 °/h	C	156 °/h
B	101	D	304

Nous avons vu, dans le chapitre précédent, que la pyrolyse isotherme du carbonate suit parfaitement la loi :

$$\alpha x - \text{Log}\,(1 - x) = \beta\, t$$

La vitesse s'écrit :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\beta\,(1 - x)}{\alpha\,(1 - x)+1}$$

La vitesse à l'origine est :

$$\left[\frac{dx}{dt}\right]_{t=0} = \frac{\beta}{1 + \alpha}$$

Or, nous avons vu (fig25) que α est indépendant de la température, il en résulte que la variation de $\left[\frac{dx}{dt}\right]_{t=0}$, c'est-à-dire Vo en fonction de la température doit être attribuée au terme β . Nous avons vu, au chapitre V , que la vitesse suit une loi d'Arrhénius, donc nous obtenons pour β la forme suivante

$$\beta = Co\ e^{-\frac{E}{R\Theta}}$$

La vitesse devient :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{Co\ e^{-\frac{E}{R\Theta}}\,(1 - x)}{1 + \alpha\,(1 - x)}$$

Ce qui s'écrit encore, en séparant les variables :

$$\frac{1+ \alpha\,(1-x)}{1-x} \cdot dx = C_o\ e^{-\frac{E}{R\Theta}}\ dt$$

$$\left(\alpha + \frac{1}{1-x}\right) dx = C_o\ e^{-\frac{E}{R\Theta}}\ dt$$

dont l'intégration conduit à :

$$\alpha x - \text{Log}\,(1-x) = C_o \int_o^t e^{-\frac{E}{R\Theta}}\ dt$$

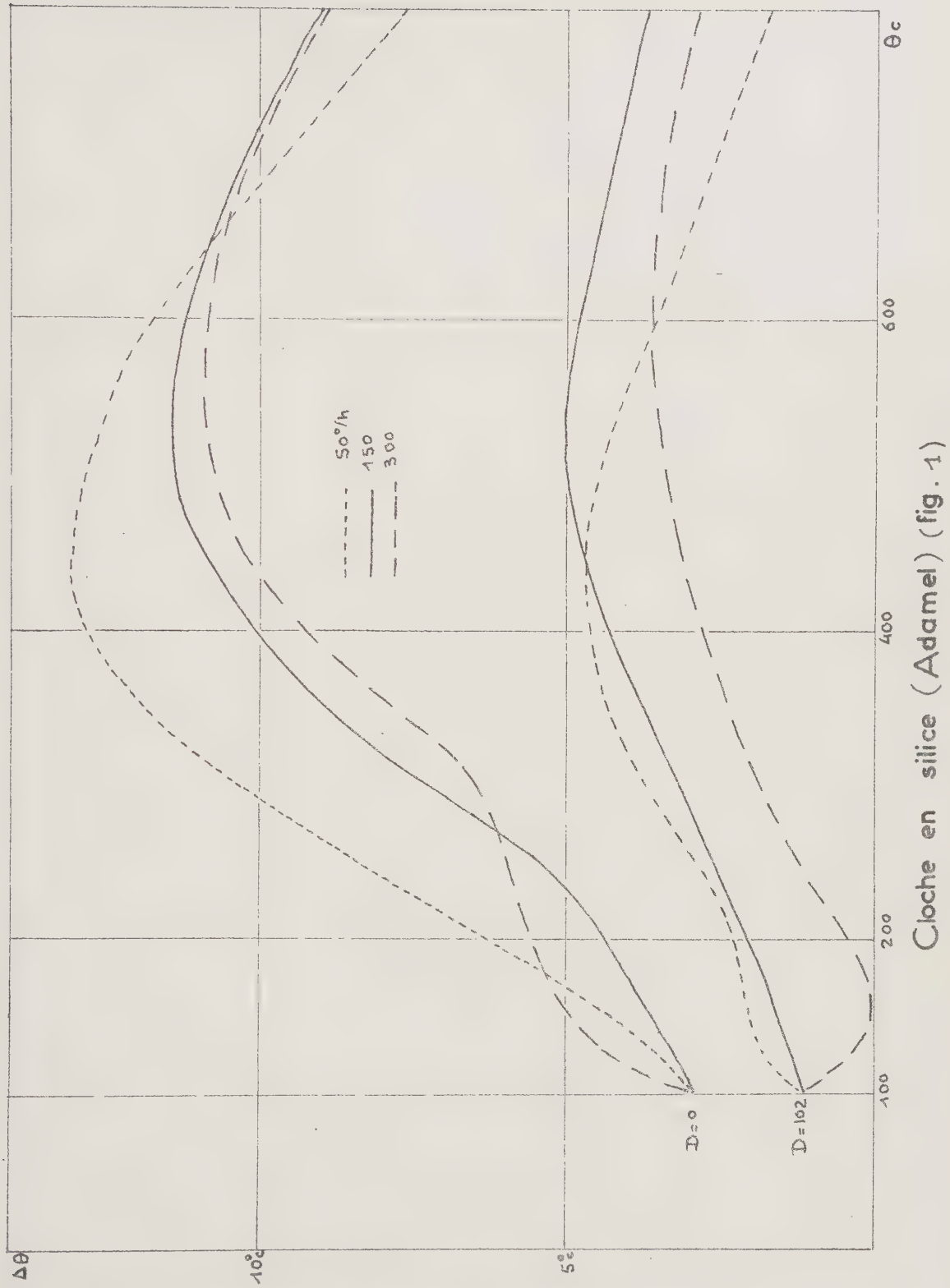

Fig. 23 Corrections $\Delta\theta$ en fonction de la température du couple de mesure (étude à température linéairement croissante)

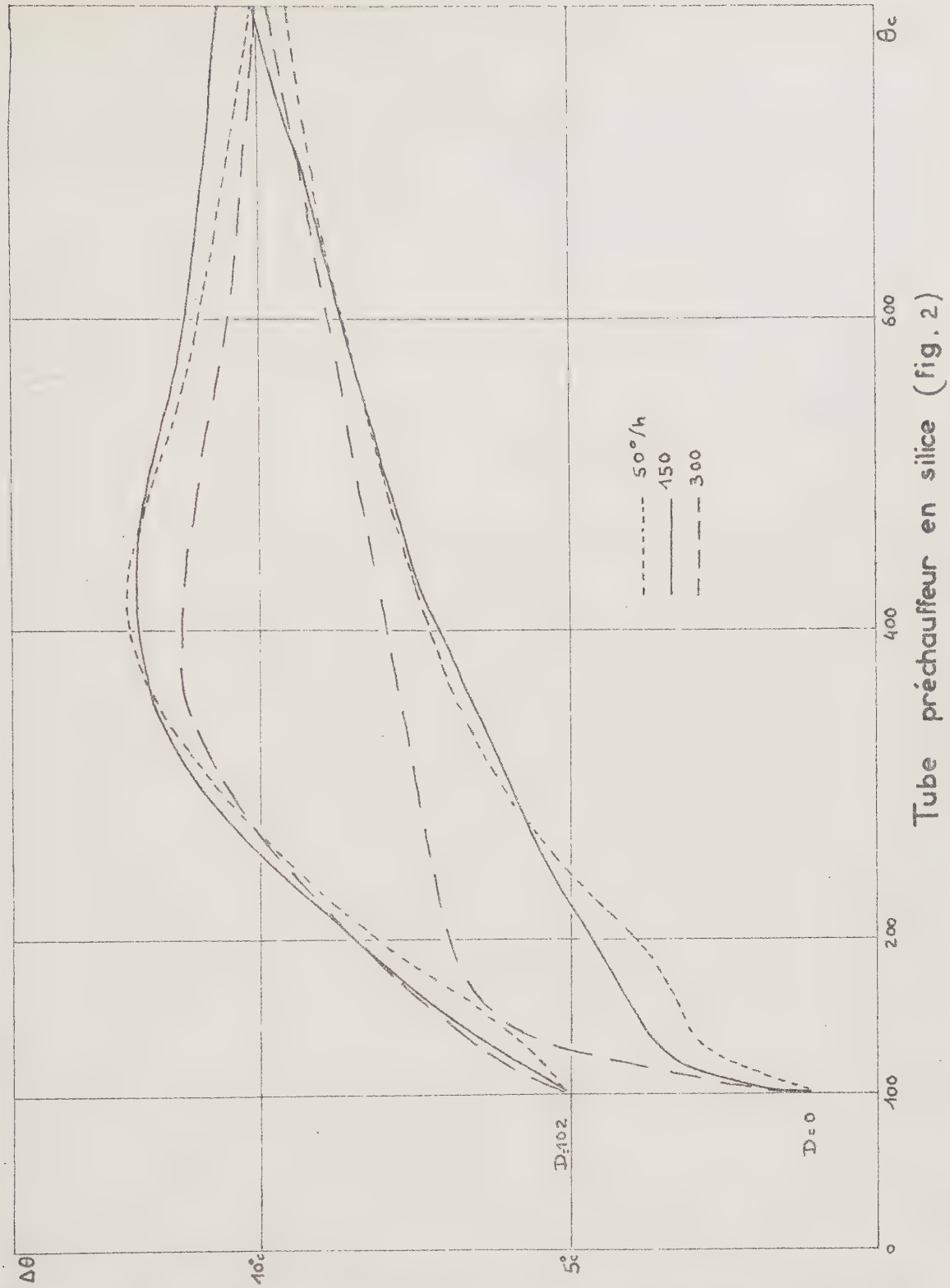

Fig. 30 Corrections Δθ en fonction de la température du couple de mesure (étude à température linéairement croissante)

pour simplifier l'écriture, nous allons supposer que la température varie linéairement de 0 à Θ , quand le temps varie de 0 à t de sorte que l'on a :

$$\alpha x - \text{Log}\,(1-x) = C \int_0^{\Theta} e^{-\frac{E}{R\Theta}}\, d\Theta$$

Soit $f(x) = C \cdot g(\Theta)$

avec $f(x) = \alpha x - \text{Log}\,(1-x)$ et $g(\Theta) = \int_0^{\Theta} e^{-\frac{E}{R\Theta}}\, d\Theta$

Le calcul de cette expression nécessite la connaissance de l'énergie d'activation, nous avons adopté, pour celle-ci, la valeur moyenne de 48106 calories, mesurée avec le creuset S.

Afin de calculer $g(\Theta)$, nous avons tracé la courbe $e^{-\frac{E}{R\Theta}}$, puis effectué une intégration graphique, l'aire comprise entre la courbe et l'axe des Θ est découpée dans une susbtance homogène, puis pesée et comparée à l'unité choisie. Sur la figure 31, nous donnons un tableau des valeurs de $e^{-\frac{E}{R\Theta}}$ et de $g(\Theta)$ en fonction de Θ , de 500°c à 900°c.

Etant donnée la formule proposée, il fallait connaître les valeurs du coefficient α ; nous avons vu que $\alpha = 4{,}2$ pour D = 102 et 9,2 pour D = 0 ; cette dernière valeur étant extrapolée à partir des autres.

La confrontation entre la théorie et l'expérience est menée de la façon suivante : il existe une relation linéaire entre f(x) et $g(\Theta)$

$$f(x) = C \cdot g(\Theta)$$

Chaque courbe expérimentale est traitée de la façon suivante : on cherche, pour différentes valeurs de x, les valeurs correspondantes de Θ ; ceci revient, graphiquement, à tracer des parallèles à l'axe des températures pour x prenant les valeurs : 0,01 0,025 0,05 0,1 .... 0,9 0,95 0,975 et 0,99. Par les points où ces droites coupent la courbe, nous menons les parallèles à l'axe des x, ce qui donne la

TABLEAU 5 VALEURS DE $g(\Theta)$ EN FONCTION DE Θ

Θ °c	Θ °k	$24210 / \Theta$	$e^{-\frac{24210}{\Theta}}$	$\int_0^{\Theta} e^{-\frac{24210}{\Theta}} d\Theta$
500	773	31,319	24,15 . 10^{-15}	ε
520	793	30,529	53,33 . 10^{-15}	0,786 . 10^{-12} + ε
540	813	29,779	113,0 . 10^{-15}	2,396 . 10^{-12} "
560	833	29,064	231,2 . 10^{-15}	5,69 . 10^{-12} "
580	853	28,382	457,1 . 10^{-15}	12,6 . 10^{-12} "
600	873	27,732	876,4 . 10^{-15}	26,0 . 10^{-12} "
620	893	27,111	1633, . 10^{-15}	51,3 . 10^{-12} "
640	913	26,517	2958, . 10^{-15}	97,5 . 10^{-12} "
660	933	25,949	5224, . 10^{-15}	179,4 . 10^{-12} "
680	953	25,404	9016, . 10^{-15}	326, . 10^{-12} "
700	973	24,882	15195, . 10^{-15}	560, . 10^{-12} "
720	993	24,381	25120, . 10^{-15}	956, . 10^{-12} "
740	1013	23,909	40180, . 10^{-15}	1590, . 10^{-12} "
760	1033	23,437	64710, . 10^{-15}	2600, . 10^{-12} "
780	1053	22,993	100700, . 10^{-15}	4230, . 10^{-12} "
800	1073	22,563	1,549. 10^{-10}	6750, . 10^{-12} "
820	1093	22,150	2,342. 10^{-10}	1,065 . 10^{-8} "
840	1113	21,752	3,485. 10^{-10}	1,651 . 10^{-8} "
860	1133	21,368	5,124. 10^{-10}	2,506 . 10^{-8} "
880	1153	20,997	7,425. 10^{-10}	3,760 . 10^{-8} "
900	1173	20,639	10,530. 10^{-10}	5,555 . 10^{-8} "

Figure 31 .

TABLEAU 6 ETUDE A TEMPERATURE LINEAIREMENT CROISSANTE ω = 304°/h D=102 l/h

x	4,2 x	1-x	-2,3 log(1-x)	f(x)	θ	g(θ)
0,000	0,000	1,000	0,000	0,000		0,000 10^{-10}
0,010	0,042	0,990	0,010	0,052	569,8	0,086 10^{-10}
0,025	0,105	0,975	0,025	0,130	597,8	0,242 10^{-10}
0,050	0,210	0,950	0,051	0,261	616,4	0,465 10^{-10}
0,100	0,420	0,900	0,105	0,525	635,6	0,850 10^{-10}
0,200	0,840	0,800	0,223	1,063	655,8	1,57 10^{-10}
0,300	1,260	0,700	0,356	1,616	668,7	2,33 10^{-10}
0,400	1,680	0,600	0,510	2,190	678,5	3,08 10^{-10}
0,500	2,100	0,500	0,692	2,792	686,6	3,95 10^{-10}
0,600	2,520	0,400	0,915	3,435	693,4	4,75 10^{-10}
0,700	2,940	0,300	1,203	4,143	700,4	5,70 10^{-10}
0,800	3,360	0,200	1,608	4,968	707,5	6,85 10^{-10}
0,900	3,780	0,100	2,300	6,080	715,6	8,50 10^{-10}
0,950	3,990	0,050	2,992	6,980	720,7	9,70 10^{-10}
0,975	4,095	0,025	3,685	7,780	724,8	10,75 10^{-10}
0,990	4,158	0,010	4,600	8,760	728,8	11,9 10^{-10}
1,00	4,200	0,000	+ ∞	+ ∞		

température du couple de mesure ; la température vraie est obtenue en effectuant la correction. Nous avons donc, pour chaque valeur de x, la température correspondante Θ ; on peut donc tracer f(x) en fonction de g(Θ), ce que nous avons fait(voir figure 32 pour D = 0 et figure 33 pour D=102). Chaque figure comporte quatre droites, chacune d'elle correspond à une vitesse de montée en température ω (° / h). On voit que la concordance entre la théorie et l'expérience est satisfaisante, elle l'est d'autant plus qu'il a été fait un nombre d'hypothèses, assez important. A un instant donné, l'écart entre les courbes (masse-température) expérimentale et théorique n'excède pas 0,02. Le tableau (6) page 57 illustre la façon dont sont menés les calculs pour une expérience réalisée avec :

$$\omega = 304°/h \text{ et } D = 102\ l/h.$$

Ce chapitre constitue une confirmation, à postériori, de l'équation (2) du chapitre précédent.

La variation de C en fonction de ω est représentée sur les figures 35 et 36 respectivement pour D = 0 et D = 102 l/h, on voit que la constante est 10 fois plus grande pour D = 102 que pour D = 0

Cette distinction des courbes en fonction du débit se constate directement sur les courbes des figures 27 et 28, le rôle du débit est d'accélérer la réaction ; les deux groupes de courbes sont très nettement décalés l'un par rapport à l'autre.

Nous avons calculé l'ordonnée x du point d'inflexion ; les coordonnées de ce point satisfont au système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \alpha x - \text{Log}\,(1-x) = C \displaystyle\int_0^{\Theta} e^{-\frac{E}{R\Theta}}\, d\Theta & (1) \\ x = \dfrac{1}{\alpha}\left[1 + \alpha - \sqrt{C}\,\sqrt{\dfrac{R}{E}}\,\Theta\, e^{-\frac{E}{2R\Theta}}\right] & (2) \end{cases}$$

L'équation (2) est obtenue en annulant la dérivée seconde $d^2x/d\Theta^2$.
La résolution de ce système se fait graphiquement. Sur les figures 27 et 28, nous avons tracé, en pointillé, les courbes dont l'équation générale est l'équation (2). Le point d'inflexion est alors défini par l'intersection des deux courbes (1) et (2).

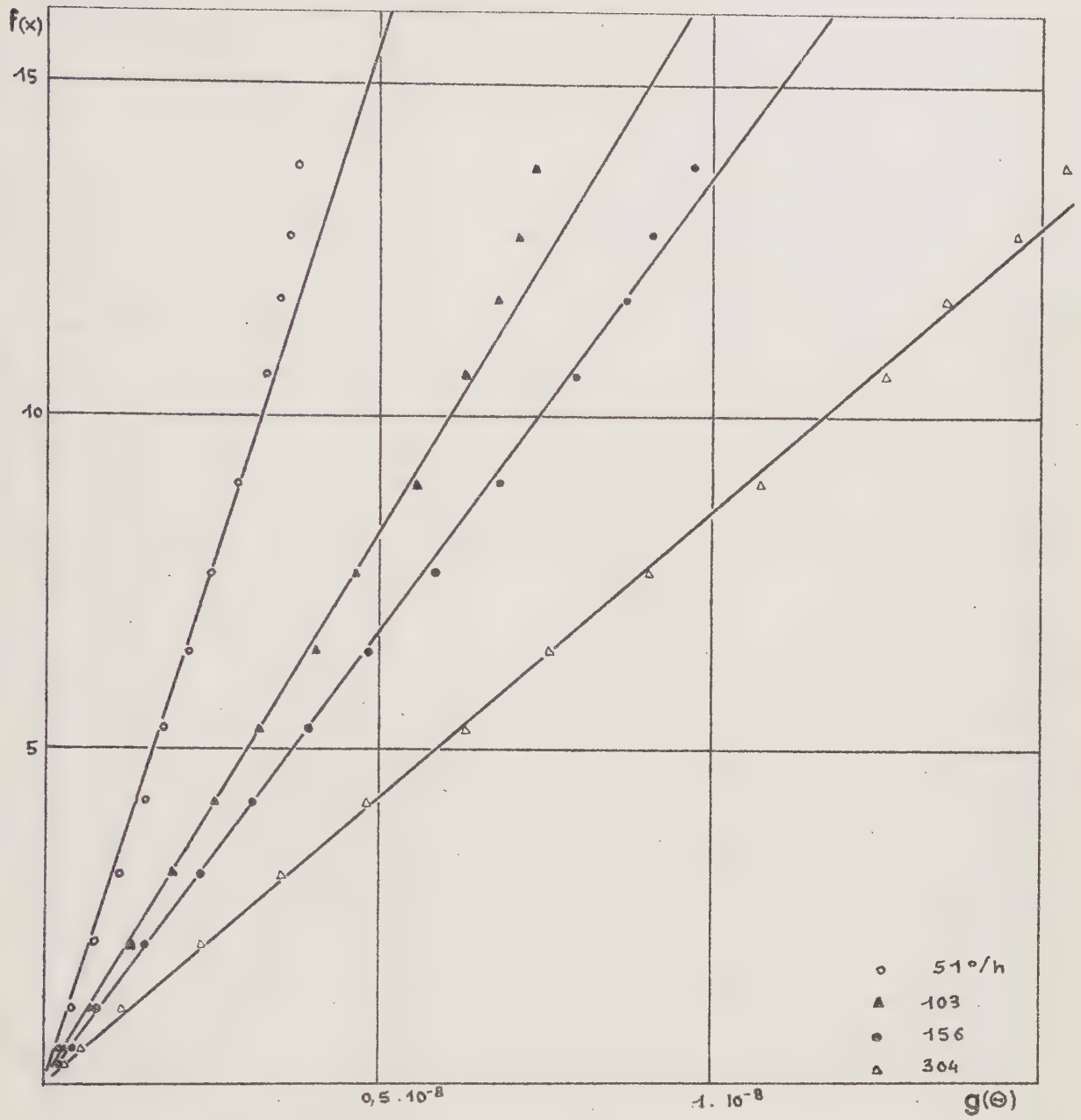

Fig. 32 Etude à température linéairement croissante sans renouvellement de l'atmosphère (D = 0 l/h): linéarité de

$f(x) = 9{,}2\,x - 2{,}3 \log(1-x)$ en fonction de

$g(\theta) = \int_0^{\theta} e^{-\frac{E}{R\theta}}\, d\theta$

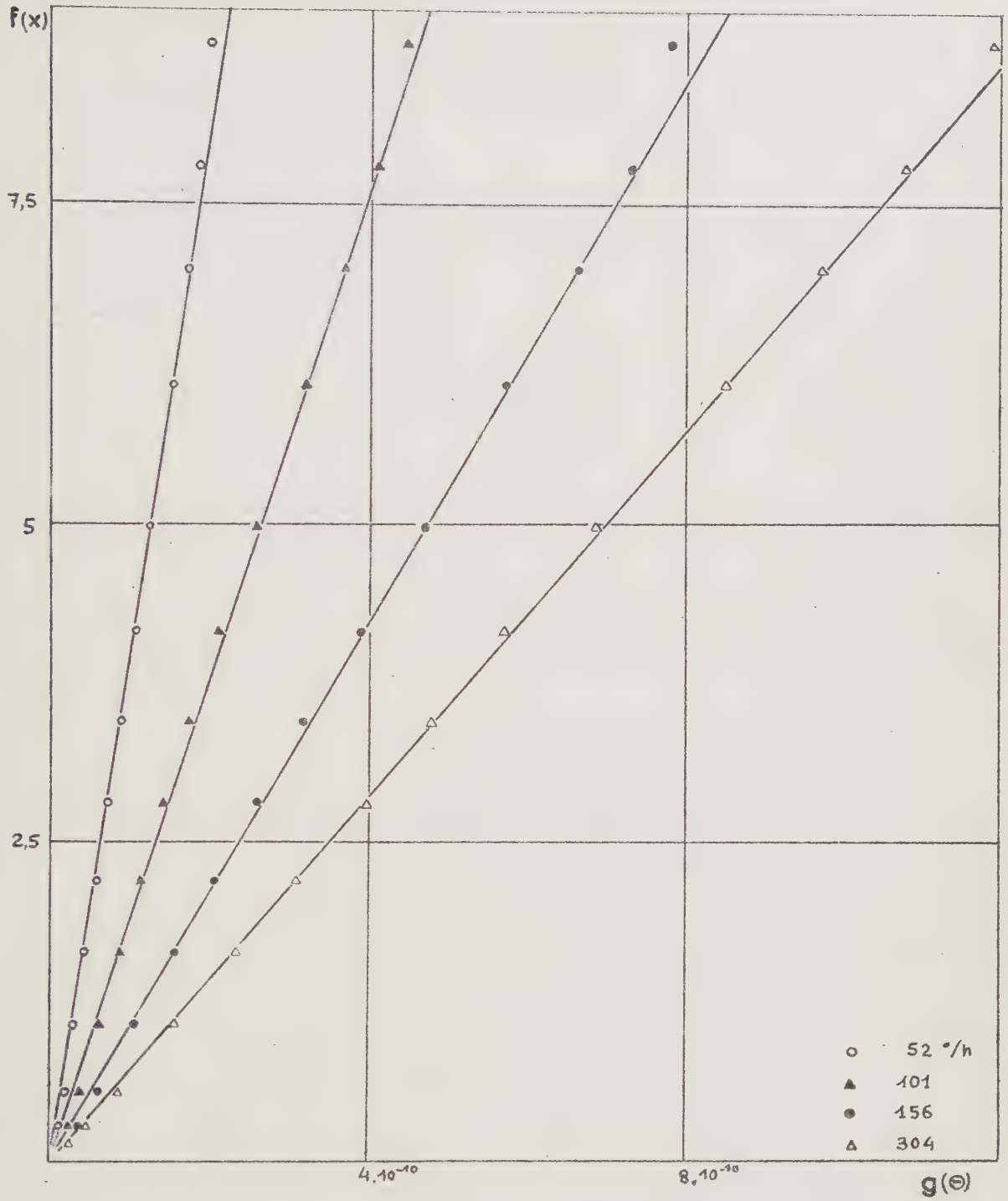

Fig.33 Etude à température linéairement croissante avec renouvellement de l'atmosphère ($\mathcal{D} = 102\ l/h$) : linéarité de $f(x) = 4{,}2\ x - 2{,}3 \cdot \log(1-x)$ en fonction de $g(\Theta) = \int_0^{\Theta} e^{-\frac{E}{R\Theta}}\, d\Theta$

Il est intéressant de constater que, pour chaque série de courbes, le point d'inflexion a lieu pour un même degré d'avancement de la réaction $x = 0,773$ pour $D = 0$ et $x = 0,730$ pour $D = 102$

Au lieu de procéder comme Richer, et de définir des températures de début et de fin de réaction, nous avons préféré définir les températures θd et θf pour lesquelles le degré d'avancement de la réaction est respectivement 0,01 et 0,99, car un point de tangence est toujours très délicat à déterminer. θf, quel que soit le débit utilisé, augmente avec la vitesse de chauffage ; il en est de même de θd, mais de façon moins importante.

Sur la figure 34, nous donnons d'une part (échelle de droite) $\theta f - \theta d$, c'est à dire l'écart de température sur lequel s'étend la décomposition : cet écart est une fonction croissante de l'allure de montée en température, et $\theta f - \theta d$ est plus grand pour $D = 0$ que pour $D = 102$ Sur le même graphique (échelle de gauche) nous donnons la durée de décomposition τ . Nous avons

$$\tau = \frac{\theta f - \theta d}{\omega}$$

La durée de la décomposition augmente lorsque ω diminue.

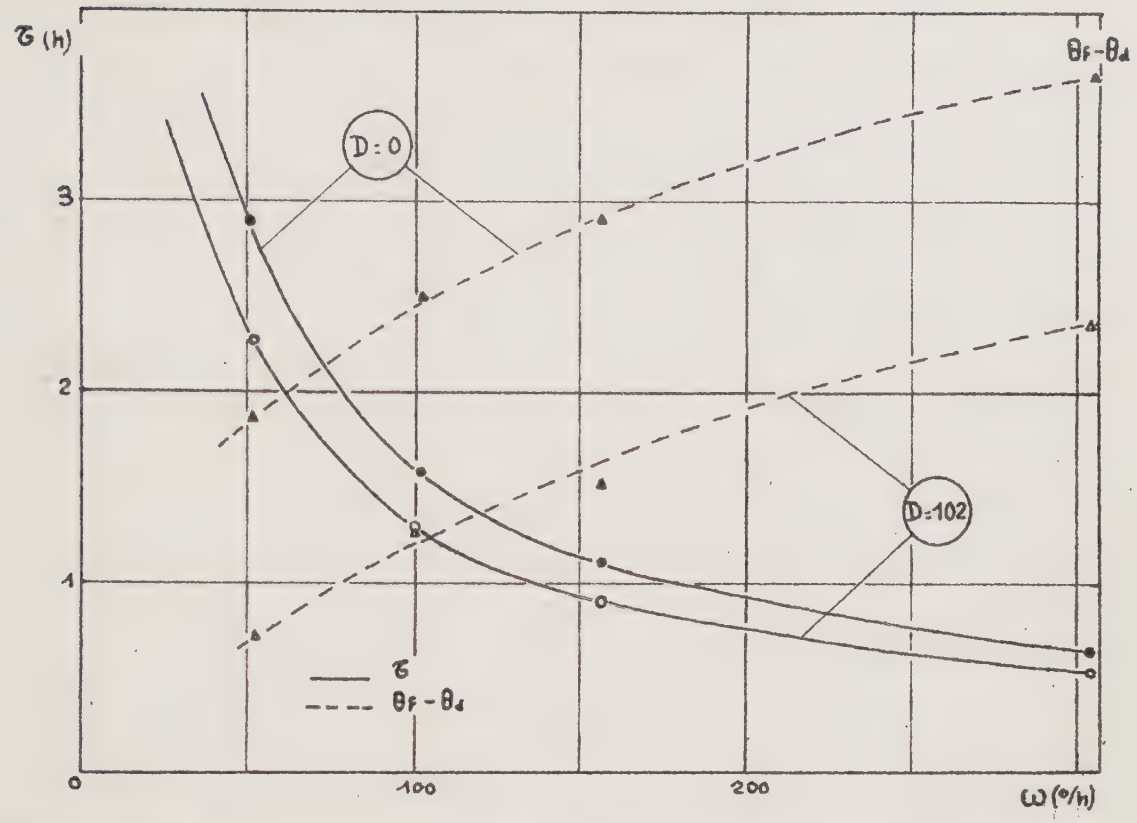

Fig.34 Variations de la durée de décomposition en fonction de la vitesse de montée de la température ω

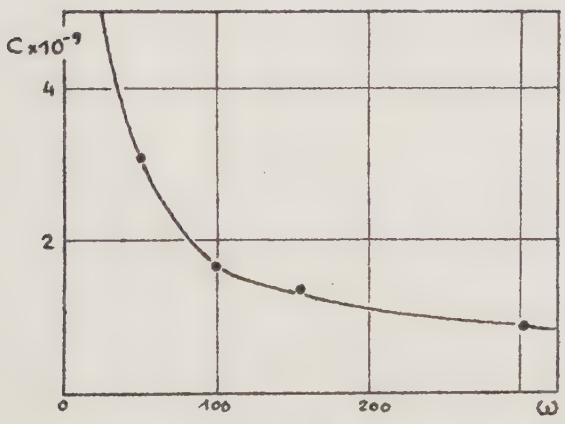

Fig. 35 Influence de ω sur C pour D = 0

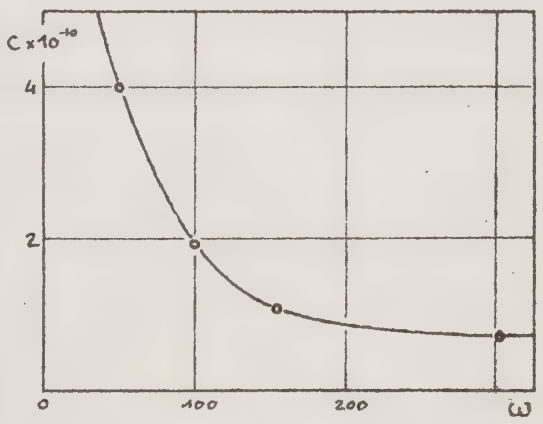

Fig. 36 Influence de ω sur C pour D = 102

VIII RESUME ET CONCLUSIONS

L'évolution d'une réaction est le plus souvent masquée par des phénomènes de diffusion ; le but de ce travail a donc été de se placer dans les conditions favorables à l'étude du processus chimique élémentaire.

La réaction de décomposition du carbonate de calcium fut étudiée sur une thermobalance Chèvenard à enregistrement graphique.

Nous avons conçu un nouveau dispositif de contrôle de l'atmosphère, en silice, dont le montage sur le four A.D.A.M.E.L ne demande aucune modification spéciale. Ce dispositif assure le préchauffage du courant gazeux, et diminue l'amplitude des corrections de température à effectuer.

En vue de favoriser les transferts de matière (gaz carbonique) et d'énergie, nous avons imaginé un creuset spécial comportant plusieurs étages. Chaque étage est constitué par une grille de platine, et les parois latérales sont percées de larges orifices. Par rapport au creuset classique, la surface utile est environ six fois plus importante, et la vitesse initiale Vo est multipliée par un coefficient de l'ordre de cinq.

L'influence du renouvellement de l'atmosphère se traduit par une loi empirique de la forme :

$$Vo = Vom \left(1 - e^{-AD} \right)$$

où D est le débit, Vom et A des constantes.

La nature du gaz (air ou azote), son sens de progression, n'influent pas sur la forme de l'équation proposée. Expérimentalement, pour D = O, on trouve une valeur Vo non nulle, due à l'existence de courants de convection et de diffusion. La variation de A en fonction de la température est linéaire.

L'emploi d'un gaz humide tend à augmenter Vom, il y a action catalytique de la vapeur d'eau.

La vitesse de réaction est fonction de la pression partielle de gaz carbonique ; cette étude faite à débit D constant montre la prépondérance des échanges de matière (gaz carbonique) sur les échanges d'énergie.

Nous mettons en évidence la nécessité de tenir compte de la pression partielle créée par la réaction dans la représentation de V'o en fonction de p.

De la loi expérimentale précédente, nous avons déduit, la loi V'o de variation de la vitesse en fonction de la pression partielle :

$$V'_o = Vom \left[1 - e^{-\frac{a}{p}} \cdot e^{-\frac{K}{(\text{Log } \frac{po}{p})^2}} \right]$$

La concordance entre la théorie et l'expérience n'est pas parfaite, cependant l'équation rend compte de la forme de la courbe dans le domaine de pression où nous avons opéré.

Les courbes donnant le degré d'avancement de la réaction en fonction du temps, présentent une période d'induction qui croît très rapidement avec la pression partielle.

Pour le domaine de température où nous avons travaillé, on constate que la vitesse s'annule pratiquement pour des pressions partielles de gaz carbonique égales au tiers des pressions d'équilibres.

L'étude de la vitesse initiale, en fonction de la masse m_o, ne permet pas d'établir une proportionnalité entre la vitesse et m_o (ou $m_o 2/3$ dans le cas d'une réaction interfaciale).

A une augmentation de la masse correspond une augmentation de la vitesse, mais à cette même augmentation de la masse correspond une augmentation de la pression partielle qui, elle, entraîne une diminution de la vitesse, d'où la complexité du phénomène observé.

La réaction de décomposition suit parfaitement la loi d'Arrhénius :

$$Vo = Z \quad e^{-\frac{E}{R\Theta}}$$

L'énergie d'activation est indépendante du renouvellement de l'atmosphère.

L'existence d'une pression partielle de gaz carbonique fait que les points expérimentaux s'écartent de la droite théorique, pour les températures les plus faibles, et ceci d'autant plus rapidement que la pression partielle est plus élevée.

L'énergie d'activation varie avec le mode opératoire, notamment avec le creuset ; les variations de l'énergie d'activation sont reliées au facteur pré-exponentiel par la loi suivante :

$$\text{Log } Z = \rho . E + \text{cte}$$

L'évolution de la réaction en fonction du temps suit l'équation ci-dessous :

$$\alpha x - \text{Log } (1 - x) = \beta t$$

avec $\alpha = \dfrac{\lambda (k_1 - k_2)}{1 + k_2 \lambda}$ et $\beta = \dfrac{k_1 \quad P_\varepsilon}{1 + k_2 \lambda}$

p_ε , λ , k_1 et k_2 étant des constantes.

L'accord entre la théorie et l'expérience est parfait. Le coefficient α est pratiquement indépendant de la température.

α diminue lorsque le débit croît et semble tendre vers une limite.

La constance de α en fonction de la température est mise à profit lors de l'étude à température linéairement croissante. Le degré d'avancement de la réaction est alors relié à la température par la relation

$$\alpha x - \text{Log } (1 - x) = C \int_0^{\Theta} e^{-\frac{E}{R\Theta}} d\Theta$$

L'étude de la constante C montre qu'elle est une fonction décroissante de la vitesse de montée en température.

La confrontation entre la théorie et l'expérience est satisfaisante et confirme ainsi les études précédentes.

Les résultats obtenus permettent de préciser certains aspects de la cinétique de décomposition du carbonate de calcium. Une nouvelle étude menée avec des moyens plus importants et mieux adaptés, à savoir une thermobalance sous vide, devrait permettre de compléter ces résultats.

Böhm (H.)	Archiv für Eisenhüttenwesen	1932, 6, 423
Bretsznajder (S.)	Roczniki Chemii,	1957, 31, 1255
Britton (H.T.S.), Gregg(S.J.) et Winsor (G.W)	Trans. Faraday Soc.	1952, 48, 63
Brötz (W.)	Chem. Ing. Techn.	1951, 23, 408
Chemistry of the solide state Ed. by Garner London		1955 163
Conley(J.E)	Amer. Inst. of Mines and Met. Engng	1942, 148, 330
Constable (F.H.)	Proc. Roy. Soc. London (A)	1925, 108, 335
Cremer (E.) et Nitsch (W.)	Tonindustr Ztg	1959, 83, 579
Cremer (E.) et Schwab (S.M.)	Z. Phys. Chem. (A)	1929, 144, 243
Debray (G.)	C.R.	1868, 66, 194
Diament (R.)	Bull. Soc. Chim.	1961, 3, 624
Duval (C.)	Inorganic Thermogravimetric analysis - Elsevier Publishing Co,	Amsterdam 1953
Furnas (C.C.)	Ind. Eng. Chem.	1931, 23, 534
Guichard (M.)	C.R.	1934, 199, 138
Gresly (K.)	Thèse Zürich	1959
Janjic, Briner et Paillard	Helv. Chem. Acta	1955, 38, 349
Hüttig (G.F.) et Heinz (H.)	Z. Anorg. Chem.	1948, 255, 223
Hüttig (G.F) et Kappel (H.Z)	Z. angew. chem.	1940, 53, 57
Hyatt (E.P.)	Thèse University of Utah	1956
Hyatt (E.P.), Cutler (I.B.) et Wadsworth (M.E.)	J. Amer. Ceram.	1958, 41, 70
Kelley (K.K)	Bull n° 476, Bureau of mines U.S.A	
Mauras (H.)	Bull. Soc. Chim.	1960, 2, 260
Richer (A) et Vallet (P)	Bull. Soc. Chim.	1953, 21, 148
Richer (A.)	I.R.S.I.D. Série A	1960, 187
Schwob (Y.)	Rev. Mat. Constr. Trav. Publ. ed.C	1949, 411, 409
Slonim (C.)	Z. Elektrochem	1930, 36, 439
Spencer (W.D.) et Topley(B.)	J. Chem. Soc.	1929, 131, 2633
Splichal (J.) Skramovsky (ST.) et Goll (J.)	Coll. Czech. Chem. Comm.	1937, 9, 302
Vallet (P.) et Richer (A.)	C.R.	1954, 238, 1020
Vallet (P.) et Richer (A.)	C.R.	1958, 246, 2132
Wernick (J.H.)	Mining Eng.	1954, 6, 730
Whiting (G.H.) et Turner (W.E.S.)	J. Soc. Glass Technol.	1930, 14, 409
Zawadzki (J.) et Bretsznajder (S,)	Bull. Polon. Acad. Sci. Ser. A	1948, 60

SOMMAIRE

I Introduction - Mode Opératoire 1

II Influence du renouvellement de l'atmosphère 10

III Influence de la composition de l'atmosphère 19

IV Influence de la masse sur la vitesse..... 28

V Influence de la température - Energie d'activation..... 31

VI Evolution de la réaction en fonction du temps..... 40

VII Evolution de la réaction en température linéairement croissante 49

VIII Résumé et conclusions 63

Bibliographie.....67

Vu

Le Président de la Thèse

Vu

Le Doyen,

Vu et permis d'imprimer

CAEN, le .....

Le Recteur, Président du Conseil

de l'Université